

SÉRIE A, n° 3 196.

N° D'ORDRE: 4 068.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Boris OKSENGORN

1^{er} THÈSE. — « Perturbation par la pression du spectre d'absorption
de quelques composés aromatiques dans l'ultraviolet proche. »

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. LUCAS

MATHIEU

FREYMANN

VODAR,

Président.

} *Examineurs.*

Invité.

SÉRIE A, n° 3 196.

N° D'ORDRE: 4 068.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Boris OKSENGORN

1^{re} THÈSE. — « Perturbation par la pression du spectre d'absorption
de quelques composés aromatiques dans l'ultraviolet proche. »

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. LUCAS

Président.

MATHIEU

FREYMANN

VODAR.

} *Examineurs.*

Invité.



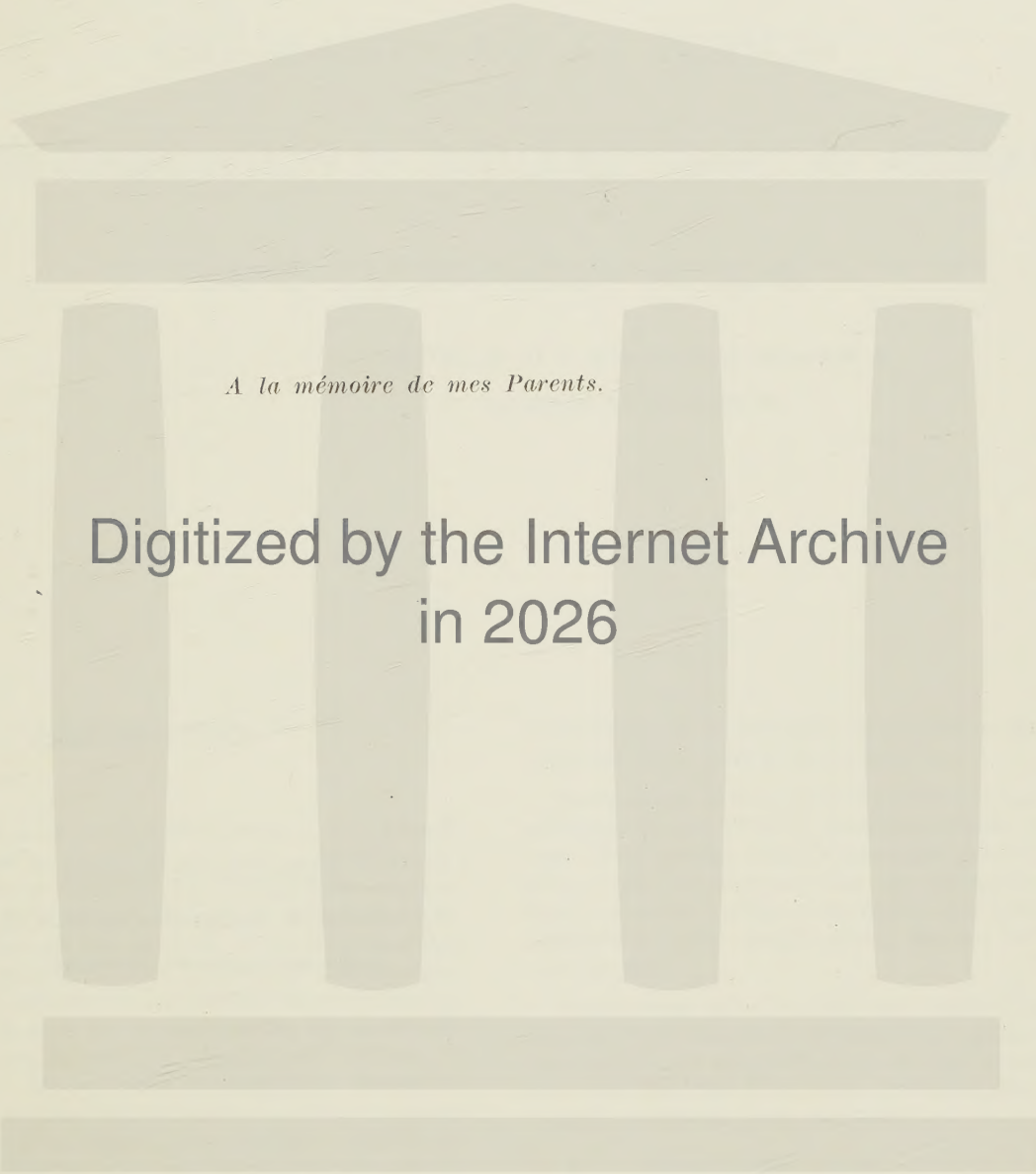
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	HOCART	T	Minéralogie.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	J. P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.	MAY	T	Biologie animale (P. C. B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	CHOQUET	T	Calc. différ. et Intégral.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GUINIER	T	Physique générale (P.C.B.).
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la physique.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
PLANTEFOL	T	Botanique.	MALAVARD	T	Aviation.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
PREVOST	T	Chimie organique.	NORMANT	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Applications de l'analyse à la Géométrie.	BENARD	T	Chimie (P. C. B.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
WYART	T	Minéralogie.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	GELOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
PIVETEAU	T	Géologie	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	CHADEFAUD	T	Botanique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	DESTRIAU	T	Physique (M. P. C.).
LAFFITE	T	Chimie générale.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale.
FAVARD	T	Mécanique générale.	SALEM	T	Mathématiques générales.
COULOMB	T	Physique du Globe.	LELONG	T	Mathématiques générales.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées.
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
P. DRACH	T	Zoologie.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
KASTLER	T	Physique.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.).	ROCH (E.)	T	Géologie.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
ARNULF	T	Optique appliquée.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	LENNUIER	T	Physique (P. C. B.).
SOLEILLET	T	Physique.	RIZET	T	Génétique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	Mme TONNELAT	T	Théories physiques.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
LAPORTE	T	Physique générale et radioactivité.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	AIGRAIN	T	Physique (P. C. B.).
PETIT	T	Biologie maritime.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M. LEVY	T	Physique théorique.
GALLIEN	T	Embryologie.	LENORMANT	T	Physiologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P. C. B.).	Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.	PIAUX	T	Chimie (P. C. B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
L'HERITIER	T	Génétique.	LEDERER	T	Chimie biologique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	Mme DUBREUIL	T	Mathématiques.
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théories des nombres.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
QUELET	T	Chimie organique.	COTTE	T	Physique (M. P. C.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	DUBOIS J. E.	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	MICHEL	T	Chimie (P. C. B.).
JUNG	T	Pétrographie.	OLMER	T	Energétique générale.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	ROUAULT	T	Physique (Enseignement).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.	BARCHEVITZ	T	Chimie Physique.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	BROSSEL	T	Physique atomique.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
PRUVOST	T	Géologie.	CAMUS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
			CASTAING	T	Physique générale.
			CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
			MOYSE	T	Physiologie végétale.
			NOIROT	T	Evolution des êtres organiques.
			PANNETIER	T	Chimie (P.C.B.).
			POSSOMPES	T	Biologie animale (B.C.P.).
			PULLMANN	T	Chimie théorique.
			TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
			TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
			VILLE	T	Econométrie
			WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).

Secrétaire Général C. MONIER



A la mémoire de mes Parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556007_0002

A Monsieur le Professeur J. P. MATHIEU,
en respectueux hommage.

A Monsieur B. VODAR,
Directeur de Recherches au C. N. R. S.,
avec ma profonde gratitude.

PERTURBATION PAR LA PRESSION

DU SPECTRE D'ABSORPTION DE QUELQUES COMPOSÉS AROMATIQUES

DANS L'ULTRA-VIOLET PROCHE

INTRODUCTION

L'étude des forces intermoléculaires a une grande importance pour la connaissance des propriétés physiques des milieux denses. Les propriétés thermodynamiques et notamment l'équation d'état des fluides, représentent un des moyens d'investigation des forces intermoléculaires [1, 2]; pour les interactions entre molécules différentes, on utilise l'équation d'état des mélanges gazeux ou le phénomène de solubilité dans des gaz comprimés [3]. Cependant, l'étude de la perturbation des spectres d'absorption électroniques en solution dans des solvants liquides, ou dans des gaz comprimés, fournit un résultat supplémentaire et des renseignements sur les interactions moléculaires entre un état de base et un état électronique excité.

On sait que de nombreuses études ont été faites sur les déformations des raies spectrales des atomes en présence de gaz étrangers, à basse pression et à haute pression [3, 4].

L'objet du présent travail est l'étude des interactions moléculaires pour des corps aromatiques par

la méthode de la perturbation de leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet proche.

Nous avons étudié particulièrement le benzène et certains de ses dérivés monosubstitués ou disubstitués dont les spectres d'absorption sont bien connus et analysés; l'interprétation des résultats expérimentaux est ainsi rendue plus facile que dans le cas de substances très compliquées, comme les colorants organiques.

Nous avons mis au point un appareillage permettant de faire des mesures spectrographiques, soit sur des vapeurs en solution dans des gaz comprimés, soit sur des liquides purs sous pression. Notre travail comporte trois parties :

I. — Appareillage utilisé.

II. — Etude de la déformation des bandes d'absorption U.V. des vapeurs de benzène et de quelques dérivés benzéniques, par des gaz étrangers comprimés jusqu'à 1 500 kg/cm².

III. — Etude de la perturbation du spectre d'absorption U.V. de ces mêmes substances, à l'état liquide pur, par la compression jusqu'à 1 500 kg/cm².

I. — APPAREILLAGE POUR L'ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES MELANGES DE VAPEURS ET DE GAZ COMPRIMES, ET DES CORPS PURS A L'ETAT LIQUIDE SOUS PRESSION

A. — Matériel haute pression

1. — CUVES D'ABSORPTION

La cuve à haute pression dont le principe a été conçu par Vodar B. et Robin St., et déjà succinctement décrit [3], possède une forme particulière permettant de placer sur son axe horizontal un montage comportant une cuve d'absorption ordinaire qui ne supporte pas l'effet de la pression. La figure 1 montre l'ensemble de cet appareil.

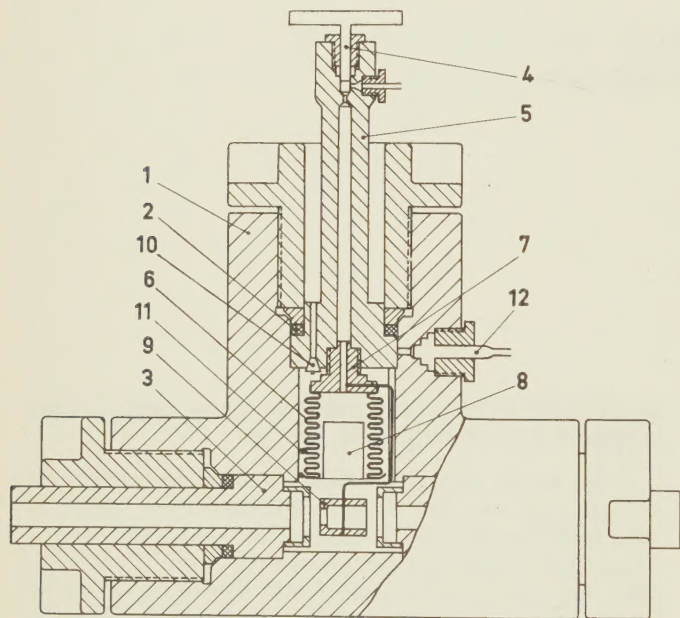


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage haute pression.

Cet ensemble comprend la cuve à haute pression 1 en acier inoxydable X13, non traité, et capable de supporter une pression de 2 000 kg/cm². Les joints 2 sont à air non supportée [5]; ils sont faits en plomb et des anneaux de cuivre les empêchent de fluer sous pression. Nous avons aussi utilisé des joints en téflon, beaucoup plus pratiques que les précédents pour le serrage des écrous et le démontage des pièces.

Les embases métalliques 3 portent des fenêtres en silice transparente de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur; l'étanchéité est assurée par le contact optique entre l'embase et la fenêtre. Durant toutes nos expériences, nous n'avons pas eu de fuite avec

ce système d'étanchéité, malgré des variations considérables et répétées de pression et de température.

Dans le puits de la cuve 1 vient se placer un montage métallique qui est fait en acier inoxydable X18, et comporte plusieurs parties :

1°) Un robinet à pointeau 4 monté sur une embase 5, dont l'étanchéité sur le presse-étoupe est assurée par un joint écrasé en téflon. Quand ce robinet est ouvert il permet de faire le vide dans la cuve, et le remplissage avec un liquide ou un gaz à liquéfier. Fermé, il peut tenir la pression de 1 500 kg/cm².

2°) Une membrane thermostatique 6 en acier inoxydable soudée sur la pièce métallique 7 qui se visse sur l'embase 5. A l'intérieur de cette membrane peut coulisser un piston 8 qui sert à diminuer le volume mort.

3°) Une cuve d'absorption ordinaire 9 reliée à la membrane. Nous avons essayé divers types de cuves; celles faites en quartz ont été abandonnées à cause de leur fragilité, des difficultés de raccordement entre le quartz et le métal, et de l'obtention d'épaisseurs très faibles. Nous avons employé surtout des cuves métalliques démontables (fig. 2) permettant de faire varier l'épaisseur du corps absorbant jusqu'à des valeurs extrêmement faibles qui se sont révélées nécessaires pour nos études.

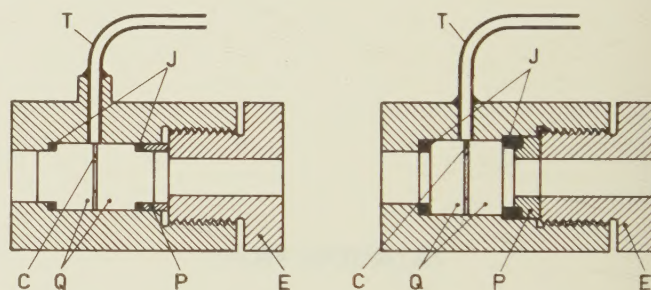


Fig. 2. — Schémas des cuves d'absorption démontables.

4°) Quatre entrées de courant 10; elles sont du type conique [7]. Nous avons eu des difficultés pour trouver une matière isolante qui résiste aux variations de température et de pression auxquelles est soumis tout l'appareillage. Nous avons adopté en définitive le téflon en épaisseur de quelques centièmes.

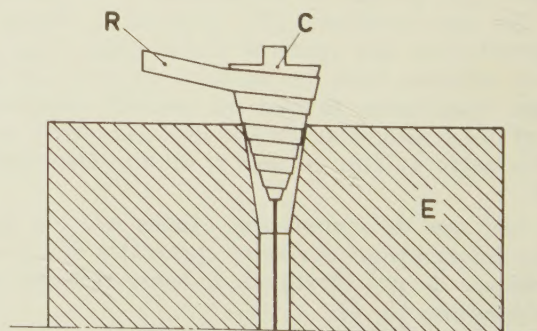


Fig. 3. — Montage d'une entrée de courant.

mes de mm. Le mode de montage de l'entrée de courant est représenté sur la figure 3. La mise en place définitive se fait en enfonçant l'entrée de courant au moyen d'un coup sec donné sur le cône en acier; le téflon flue alors suffisamment pour assurer l'étanchéité à la première mise sous pression, et on n'a plus à y toucher pour les expériences suivantes.

L'isolement électrique s'est révélé bon, et nous avons utilisé les mêmes entrées de courant pendant plusieurs années sans avoir de fuite.

5°) Deux contacts électriques 11 permettant de repérer la position de la membrane 6, c'est-à-dire le début ou la fin de sa course.

6°) Un thermo-couple cuivre-constantan donnant la température à l'intérieur de la cuve 1.

L'intérêt de l'appareillage que nous venons de décrire est de permettre :

a) d'étudier séparément l'action de la température et celle de la densité, par exemple en faisant varier la température, le volume étant maintenu constant grâce à une variation convenable de la pression ;

b) d'étudier les modifications du spectre d'absorption lors d'un changement d'état (pour certains gaz, le point critique peut être facilement atteint) ;

c) d'utiliser différentes sortes de fenêtres pour les cuves, suivant la région spectrale en jeu, et d'étudier au besoin des substances corrosives.

Nous nous sommes servi de cet appareil suivant deux méthodes :

— pour l'étude de la perturbation du spectre d'absorption des vapeurs par des gaz étrangers comprimés, il nous a suffi de retirer de l'appareil la partie membrane-cuve; ainsi nous avons une cuve d'absorption à haute pression d'une épaisseur de 5 cm.

— pour l'étude spectrographique des corps purs à l'état liquide, le fonctionnement de l'appareil est le suivant :

α) On fait le vide dans l'ensemble membrane-cuve par l'intermédiaire du robinet 4. Si l'on étudie un corps gazeux à la température ordinaire, on refroidit l'appareil jusqu'à la température de liquéfaction, et l'on condense le gaz dans la membrane et la cuve d'absorption. Pour un corps déjà liquide à la température ordinaire, on remplit directement l'ensemble membrane-cuve.

β) On ferme ensuite le robinet à pointeau 4, et l'on injecte par l'arrivée 12 un gaz comprimé transparent dans la région spectrale utilisée. Pour nos études dans l'ultra-violet moyen, c'est l'azote que nous avons utilisé en prenant les précautions de propreté requises pour éviter l'absorption qui serait causée par la dissolution de corps gras dans le gaz comprimé [3].

2. — THERMOSTAT

La cuve à haute pression est montée dans un thermostat (fig. 4) permettant de la refroidir ou de la chauffer. Ce dernier est composé de deux enceintes en tôles d'acier entre lesquelles on a mis du kieselgur

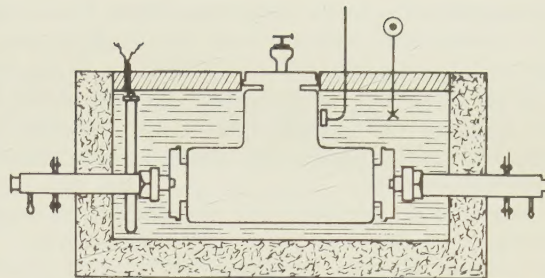


FIG. 4. — Schéma du thermostat.

comme isolant. Deux tubes d'acier vissés sur la cuve la maintiennent dans l'axe du thermostat, et l'on peut y faire le vide pour empêcher tout dépôt de vapeur d'eau sur les fenêtres de la cuve.

Le refroidissement de l'appareillage peut se faire au moyen d'azote liquide, l'inertie thermique est assez grande pour permettre une bonne régulation de la température.

Le chauffage se fait par l'intermédiaire d'un liquide dans lequel baigne l'appareillage. Pour atteindre 150 °C, température maxima compatible avec les joints utilisés, nous nous sommes servi du polyéthylène-glycol; une résistance chauffante placée dans le liquide permet d'atteindre la température désirée que l'on règle au moyen d'un régulateur à contacts.

3. — APPAREILLAGES POUR L'OBTENTION ET LA MESURE DE LA PRESSION

Deux sortes de méthodes ont été mises en œuvre :

1°) Pour la compression de l'azote et de l'argon, nous avons utilisé le « compresseur thermique », c'est-à-dire la liquéfaction [3] dans un réservoir en acier du gaz comprimé à 150 kg/cm² provenant de bouteilles commerciales, et son réchauffement. La figure 5 donne le schéma de l'installation. On sait

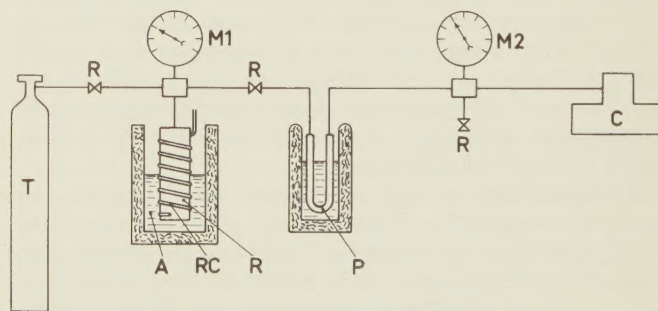


FIG. 5. — Schéma du « compresseur thermique ».

que cette méthode a le grand avantage de garder le gaz exempt de toute impureté, ce qui est nécessaire pour des études spectrographiques.

2°) Pour la compression de l'hydrogène et de l'hélium, la méthode précédente n'est pas utilisable dans de bonnes conditions. Nous nous sommes servi alors

d'un compresseur à huile avec séparateur à mercure, du type commercial (compresseur Hart). En prenant des précautions au cours des expériences, il est possible de ne pas avoir de remontée d'huile avant un certain temps; nous avons vérifié que les spectres obtenus ne présentaient pas d'absorption notable jusqu'à $1\,500\text{ kg/cm}^2$.

Les mesures de pression ont été faites au moyen de manomètres Bourdon dits « de vérification » fabriqués par la Maison Bourdon, qui étaient étalonnés au laboratoire avec un balance de pression. La précision de ces manomètres était suffisante pour nos mesures spectrographiques.

B. — Montage optique et étude des spectres

La figure 6 donne le schéma du montage optique utilisé.

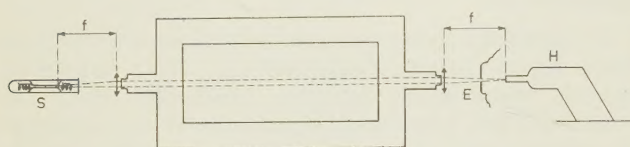


FIG. 6. — Montage optique.

La source est une lampe à hydrogène du type Chalonge alimentée sous $1\,500\text{ V}$ et 150 mA . Les lentilles sont en quartz, de 25 cm de distance focale pour le visible. Leur focalisation a été faite pour $\lambda = 2\,500\text{ Å}$, et le faisceau de lumière traversant la cuve est parallèle; nous avons utilisé ce montage à cause des épaisseurs extrêmement faibles de la cuve d'absorption (de l'ordre du micron), un montage en lumière convergente donnant des cannelures dans le spectre. Malgré la perte inévitable en énergie lumineuse, nous avons obtenu des temps de pose raisonnable (10 à 15 minutes).

Le spectrographe employé est un Hilger moyen dont la dispersion inverse est en moyenne de 8 Å/mm dans la région de $\lambda = 2\,500\text{ Å}$. Les plaques photographiques sont des « Superfulgur » Guillemot sensibilisées au salicylate de soude en solution à 2% dans l'alcool méthylique.

L'étalonnage se fait au moyen de l'étincelle du cuivre; un spectre d'absorption est intercalé entre deux spectres d'étalonnage, le châssis du spectrographe étant bloqué dans une position fixe. Nous évitons ainsi les causes d'erreur dues aux défauts mécaniques de la crémaillère et du châssis, sensibles pour la mesure de faibles déplacements de bandes.

Le dépouillement des spectres se fait au moyen d'un microdensitomètre Vassy, qui donne directement les densités photographiques des plaques. Pour les mesures de déplacement des bandes d'absorption, nous repérons les variations de longueur d'onde par rapport à un trait de rasoir tracé sur la plaque, dont la position est contrôlée pour chaque spectre

d'absorption par une mesure faite par rapport au spectre d'étalonnage correspondant.

Nous n'avons pu surajouter directement sur les spectres d'absorption des raies d'étalonnage parce que les spectres étudiés ont des bandes trop nombreuses. Cette méthode du trait de rasoir est tout de même assez précise, si on prend des précautions pour le traçage du trait et pour la mesure elle-même.

Les demi-largeurs des bandes d'absorption et leurs variations relatives d'intensité ont été mesurées directement sur l'enregistrement microphotométrique, puisque les elongations obtenues sont proportionnelles à la densité optique, dans la partie rectiligne de la caractéristique de plaque.

II. — ETUDE DES DEFORMATIONS DES BANDES D'ABSORPTION DU BENZENE ET DE QUELQUES DERIVES EN PRESENCE DE GAZ ETRANGERS COMPRIMES

A. — Travaux antérieurs

Les effets des solvants sur les spectres d'absorption des corps aromatiques ont été étudiés depuis longtemps déjà [7, 8, 9]; ainsi, Sheppard [10] a donné une étude très intéressante sur les colorants organiques. La comparaison entre les spectres d'absorption à l'état gazeux, et en solution, donne des renseignements sur les différentes sortes d'effets de l'environnement sur la molécule; mais jusqu'à maintenant la grande densité du solvant liquide employé interdisait l'étude de tout le domaine compris entre des densités intermédiaires, c'est-à-dire le passage graduel de la molécule libre à la molécule perturbée par un solvant liquide habituel.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier la perturbation du spectre d'absorption de la vapeur de certains corps organiques par la présence de gaz étrangers comprimés, dont la densité relative varie justement dans le domaine indiqué précédemment. Nous avons choisi le benzène et quelques-uns de ses dérivés à cause de leur structure relativement simple facilitant l'interprétation théorique.

D'autre part, Sambursky et ses collaborateurs [11] ont étudié la déformation du spectre d'absorption du benzène pur en fonction de la pression et de la température, jusqu'au point critique. Nous discuterons plus loin les idées qu'ils avancent sur les effets des forces intermoléculaires.

Enfin Robin St. [3] avait donné dans son travail sur la dissolution du phénanthrène dans les gaz comprimés, quelques résultats sur le déplacement des bandes d'absorption de ce corps. Il a fait surtout une étude intéressante sur les déformations des raies spectrales des atomes alcalins et du mercure par la pression, et nous aurons plus loin à nous y référer.

B. — Spectre d'absorption du benzène et de quelques dérivés benzéniques les plus simples

Le spectre d'absorption de la vapeur de benzène dans l'ultraviolet moyen (2 600 Å) a été étudié d'une manière approfondie [12, 13, 14], et l'interprétation de sa structure de vibration a été faite par Sponer, Sklar, Nordheim et Teller [15]. Sklar [16] avait montré que la transition électronique intéressée, du type ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ est normalement interdite par les règles de sélection du groupe de symétrie D_{6h} auquel appartient la molécule de benzène.

Sponer et ses collaborateurs ont démontré que seules les vibrations du type ϵ_g^+ non totalement symétriques, apparaissant dans l'état de base ou dans l'état excité, ou encore dans les deux états, pouvaient la rendre faiblement permise.

Il existe plusieurs séries de bandes dénommées A, B, C, D, E, F, G, H, qui proviennent des différentes transitions possibles des vibrations ϵ_g^+ et de leurs combinaisons. A cause de la symétrie de la molécule du benzène, la bande électronique pure $0 \rightarrow 0$ n'apparaît pas dans la vapeur, mais sa fréquence a pu être calculée [15].

Le spectre d'absorption de plusieurs dérivés benzéniques monosubstitués ou disubstitués, que nous avons étudiés, dérive de celui du benzène, mais en général il est plus ou moins déplacé vers les grandes longueurs d'onde. De plus la transition $0 \rightarrow 0$ apparaît à cause de la diminution du degré de symétrie de ces molécules due à la présence du substituant.

C. — Mesures personnelles

1. — MODE OPÉRATOIRE

Le vide étant fait dans la cuve haute pression, de la vapeur de benzène y est envoyée, sous une pression de 30 mm de mercure environ; la quantité de produit est alors suffisante pour obtenir sous l'épaisseur de 5 cm une densité optique convenable. Une fois que le spectre de la vapeur pure a été photographié, le gaz étranger comprimé est envoyé dans la cuve. Nous avons toujours opéré en pression croissante, de manière à garder constante la quantité de benzène; la durée de la pose, de l'ordre de 5 minutes pour chaque spectre, n'était pas suffisante pour que la diffusion du benzène dans les tubes d'amenée de pression fut importante.

Pour certains dérivés du benzène, dont la tension de vapeur est très faible à la température ordinaire, nous avons dû placer directement dans la cuve la quantité nécessaire de produit, et chauffer la cuve.

Les mesures ont été faites à la température ambiante, ainsi qu'à des températures plus élevées n'excédant pas 100° C. Les produits organiques utilisés provenaient, soit de la maison « Prolabo », soit de la « Philips Petroleum Co ». Pour certains nous

avons fait plusieurs distillations afin d'obtenir une bonne pureté.

L'azote et l'argon ont été fournis par la Société « l'Air Liquide »; l'hydrogène provenait de la maison « Oxhydrique française », et l'hélium de la « Ohio Chemical Co ». La pureté des gaz s'est révélée suffisante pour nos mesures dans l'ultraviolet proche.



FIG. 7. — Enregistrements microphotométriques du mélange Bz-N₂.

I : vapeur pure de Bz. II : vapeur + 900 kg/cm² N₂

2. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX [17 à 20]

Nous avons fait nos mesures surtout sur les bandes A_n^0 qui sont les plus intenses; dans certains cas nous avons dû étudier les bandes d'autres séries, par suite de l'intensité trop forte de la série A_n^0 .

De même que pour les raies atomiques perturbées par la pression, mais dans une mesure bien moins grande, nous trouvons une déformation des bandes d'absorption, plus ou moins importante suivant le gaz employé. La figure 8 donne la reproduction des enregistrements microphotométriques d'une partie du spectre d'absorption du benzène perturbé par l'azote. On observe les effets suivants :

a) Affaiblissement considérable avec la pression de la structure de vibration des différents groupes de bandes. Il y a une diminution apparente d'intensité du maximum due à l'élargissement des bandes, mais nous avons vérifié que l'intensité totale intégrée restait pratiquement constante. Les bandes les plus affaiblies en apparence, sont celles qui correspondent aux vibrations dont le nombre quantique est le plus élevé, dans l'état de base ou dans l'état excité.

b) Déplacement vers le rouge de tout le système de bandes avec les gaz suivants : azote, argon et hydrogène. Avec l'hélium, le déplacement a lieu vers le violet, et il est notablement plus faible que celui vers le rouge. Ce résultat a déjà été obtenu avec les métaux alcalins et le mercure [21, 22]. Enfin toutes les bandes se déplacent pratiquement de la même quantité (dans l'échelle des longueurs d'onde), aux erreurs d'expérience près.

c) Elargissement relativement peu important de toutes les bandes, avec asymétrie légère vers le rouge dans le cas des déplacements vers les grandes longueurs d'onde, et très faible asymétrie vers le violet dans le cas contraire.

Toutes ces remarques sont aussi valables pour les dérivés monosubstitués et disubstitués du benzène que nous avons étudiés : toluène, m-xylène, fluorobenzène, bromobenzène, chlorobenzène, phénol.

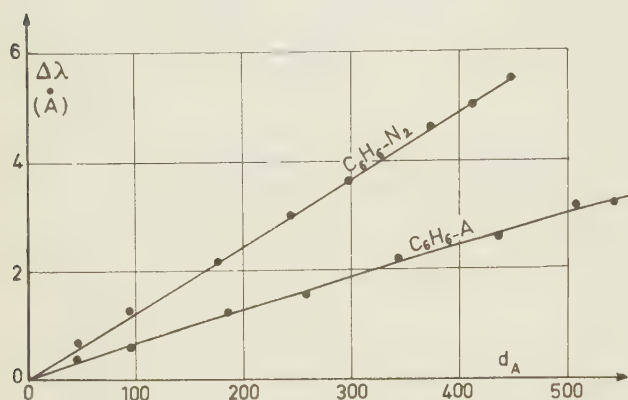


FIG. 8. — Déplacements des bandes du benzène par l'azote et l'argon.

Nous donnons sur la figure 8 les déplacements vers le rouge des bandes A_n^0 du benzène sous l'influence de l'azote et de l'argon comprimés. Les points expérimentaux représentent la moyenne des mesures faites pour les différentes bandes. Les densités relatives du gaz comprimé sont données en unités Amagat, et ont été calculées par interpolation graphique à partir des travaux de Michels et de ses collaborateurs [23, 24, 25].

On constate sur cette figure que les déplacements exprimés en longueur d'onde suivent une loi linéaire en fonction de la densité relative du gaz étranger,

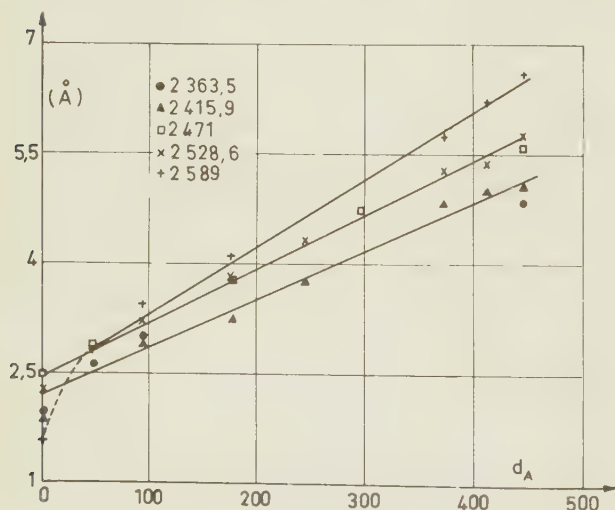


FIG. 9. — Demi-largeurs des bandes du benzène en fonction de la densité relative de l'azote.

dans le domaine de pression utilisé (0-1 500 kg/cm²), aux erreurs d'expérience près. On peut remarquer que les valeurs de ces déplacements sont petites, ne dépassant pas 7 Å et 5 Å à la pression de 1 500 kg/cm² respectivement pour l'azote et l'argon, alors que Robin St. [3] a trouvé un déplacement de 78 Å pour les raies spectrales D du sodium dans l'argon à la pression de 1 000 kg/cm².

Les élargissements des bandes A_n^0 sont représentés sur les figures 9 et 10. En ordonnée on a porté les

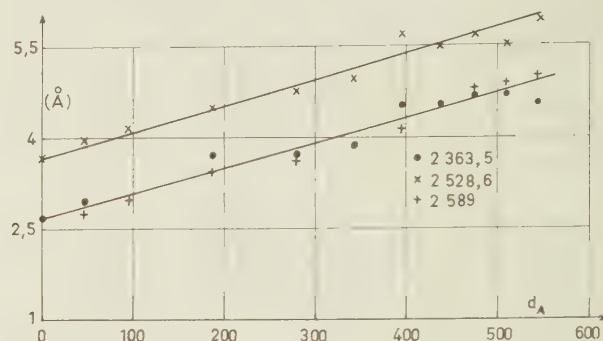


FIG. 10. — Demi-largeurs des bandes du benzène en fonction de la densité relative de l'argon.

demi-largeurs en Å, et en abscisse les densités relatives du gaz étranger. On voit que dans la limite des erreurs d'expérience, les points expérimentaux s'alignent sur des droites, malgré leur dispersion provoquée par la détermination plus ou moins correcte de la base des bandes.

Nous avons étendu cette étude aux dérivés méthylés du benzène, toluène et m-xylène, ainsi qu'aux dérivés halogénés monosubstitués et au phénol, car il nous a paru intéressant de connaître les effets des différents substituants sur la grandeur du déplacement et de l'élargissement des bandes d'absorption.

La figure 11 donne le déplacement vers le rouge des bandes d'absorption du toluène et du m-xylène en fonction de la densité relative de l'azote et de

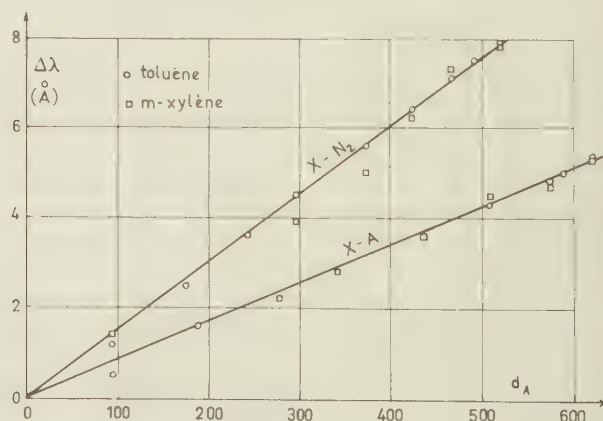


FIG. 11. — Déplacements des bandes du toluène et du m-xylène par l'azote et l'argon.

l'argon. Comme pour le benzène, la relation trouvée est linéaire, dans la limite des erreurs d'expérience et dans le même domaine de densités. De plus, les déplacements sont pratiquement les mêmes pour le toluène et le m-xylène, mais plus importants que pour le benzène.

Comme précédemment, les demi-largeurs des bandes d'absorption varient linéairement avec la densité, mais les pentes des droites sont plus grandes.

Pour les dérivés halogénés du benzène et le phénol, nous observons des lois de variation similaires pour les déplacements et les élargissements (fig. 12 et 13).

Dans le cas de la compression avec de l'hydrogène, dont les densités relatives ont été calculées par interpolation graphique d'après les travaux de Goude-

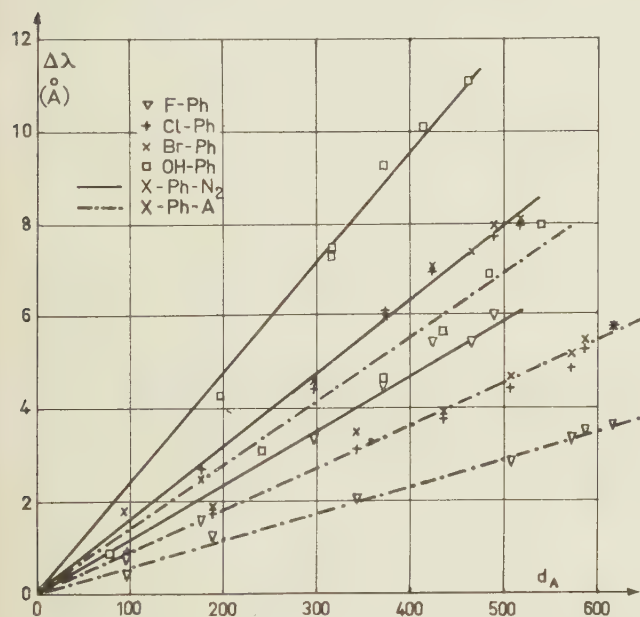


FIG. 12. — Déplacements des bandes de quelques dérivés benzéniques monosubstitués, par l'azote et l'argon.

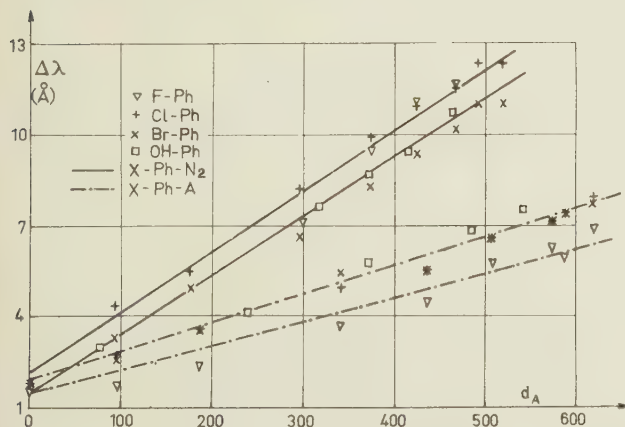


FIG. 13. — Demi-largeurs des bandes de quelques dérivés benzéniques monosubstitués en fonction de la densité relative de l'azote et de l'argon.

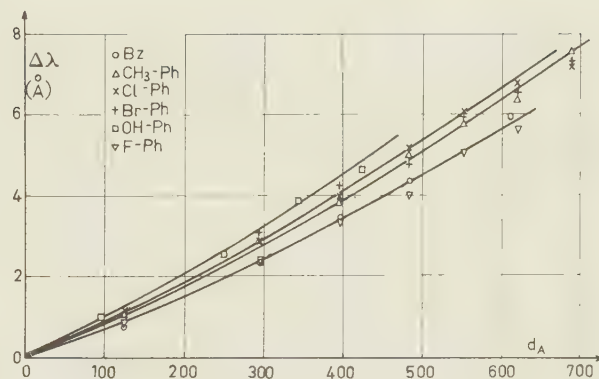


FIG. 14. — Déplacements par l'hydrogène des bandes du benzène et de quelques dérivés.

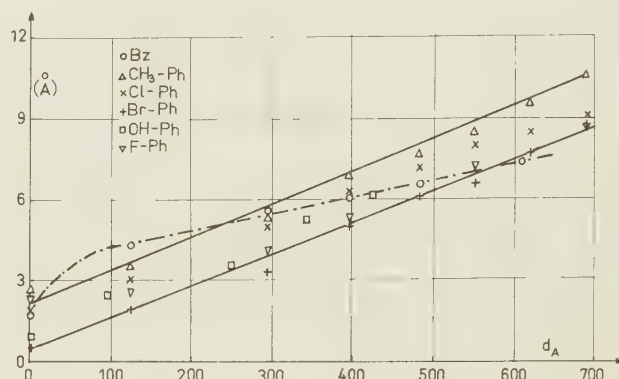


FIG. 15. — Demi-largeurs des bandes du benzène et de quelques dérivés en fonction de la densité relative de l'hydrogène.

ket [26], nous trouvons que les déplacements pour tous les corps étudiés ne suivent plus une loi linéaire en fonction de la densité (fig. 14), alors que les élargissements continuent à la suivre (fig. 15).

Avec l'hélium le déplacement a lieu vers le violet, mais il est beaucoup moins important en valeur absolue qu'avec les trois premiers gaz considérés. Nous avons calculé les densités relatives pour l'hélium à partir des travaux de Wiebe et ses collabo-

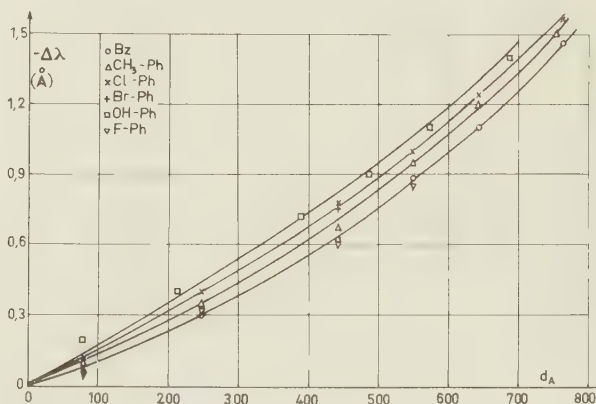


FIG. 16. — Déplacements par l'hélium des bandes du benzène et de quelques dérivés.

rateurs [27] en extrapolant au-dessus de 1000 kg/cm^2 . La figure 16 représente les déplacements pour le benzène et ses dérivés; dans ce cas aussi, les déplacements augmentent en valeur absolue plus rapidement que la densité, alors que les élargissements (fig. 17) suivent encore une loi linéaire, mais sont

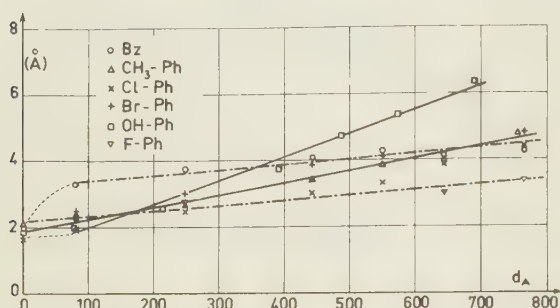


FIG. 17. — Demi-largeurs des bandes du benzène et de quelques dérivés en fonction de la densité relative de l'hélium.

moins grands qu'avec les autres gaz. Les enregistrements microphotométriques donnés sur la figure 18 montrent l'élargissement et l'asymétrie peu accentuée vers le violet avec des pressions d'hélium croissantes.

3. — PRÉCISION DES MESURES

La précision des mesures des déplacements varie avec le gaz étranger considéré, l'élargissement des bandes étant plus ou moins important. Ainsi, avec l'hélium nous pouvions pointer le maximum des

bandes avec une erreur absolue de $\pm 0,1 \text{ \AA}$, alors que dans le cas des autres gaz l'erreur est de $\pm 0,3 \text{ \AA}$. La précision sur les mesures d'élargissement est naturellement moins bonne; on peut l'évaluer à 10 % en erreur relative. Les erreurs de mesure sur la pression et les erreurs de calcul sur la densité ne dépassent pas 2 % et sont donc négligeables devant les erreurs de mesure précédentes. La température était réglée à $\pm 0,5^\circ \text{C}$ et l'incertitude sur sa mesure n'intervient pratiquement pas dans l'erreur totale.

4. — EFFET DE LA TEMPÉRATURE

Nous avons opéré à différentes températures, depuis 20°C jusqu'à 100°C ; nous n'avons pas trouvé d'effet appréciable dans la limite des erreurs d'expérience. Rappelons que pour les spectres atomiques, Hull [28] avait montré que l'effet de température, à densité constante, devait être très faible et décroître quand la densité augmentait. Robin St. n'a pas observé non plus d'effet de la température sur les déplacements des raies pour des densités élevées, comparables à celles de nos mesures, dans le cas des métaux alcalins et du mercure.

D. — Discussion de nos résultats et comparaison avec ceux d'autres auteurs

Dans les tableaux I, II et III, nous résumons nos résultats pour les déplacements et les élargissements, et nous donnons à titre de comparaison les valeurs trouvées par différents auteurs ayant employé les mêmes gaz que nous, ainsi que d'autres gaz comme CO et CO_2 .

TABEAU I

Valeurs des pentes $-\frac{\Delta\nu}{\Delta d_A}$ en $\text{cm}^{-1} \text{ Am}^{-1}$
pour les déplacements

	N_2^*	A^*	N_2^{**}	CO_2^{**}	N_2^{***}	CO^{***}	A^{**}
Benzène	0,180	0,093	0,170	0,190	0,230	0,201	0,114
F-Ph	0,180	0,093	—	—	—	—	—
$\text{CH}_3\text{-Ph}$	0,206	0,116	—	—	0,325	0,315	—
m- $(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	0,206	0,116	—	—	—	—	—
Cl-Ph	0,220	0,126	—	—	—	—	—
Br-Ph	0,220	0,126	—	—	—	—	—
OH-Ph	0,326	0,186	—	—	—	—	—
p- $(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	—	—	—	—	0,304	0,51	—
Phénanthrène	—	—	—	—	0,375	0,51	—
					1,06	1,167	—

* Présent travail.

** Résultats de Robertson, Babb jr et Weigang [29].

*** Résultats de Lévy, Mikiewicz et Munthe-Kaas [30].

TABLEAU II

Déplacements en cm^{-1} pour l'hydrogène et l'hélium

H_2^*					He^*					H_2^{**}		He^{**}	
Densité en Am	Bz et F-Ph	$\text{CH}_3\text{-Ph}$	Cl-Ph et Br-Ph	OH-Ph	Densité en Am	Bz et F-Ph	$\text{CH}_3\text{-Ph}$	Cl-Ph et Br-Ph	OH-Ph	Densité en Am	Bz	Densité en Am	Bz
125	12,2	13,1	14,4	18,8	248	4,6	5	5,7	6	135	19,7	280	8,8
295	36,5	41	40,3	44,3	443	9,1	9,8	10,9	11,3	295	45,6	410	12,5
484	64	73	72	74,7	644	16,1	17,5	17,9	17,9	485	77	600	18,2
620	89,7	93,4	96,5	—	765	22,2	21,9	22,5	—	620	89,7	750	22,8

* Présent travail.

** Résultats de Robertson, Babb jr et Weigang [29].

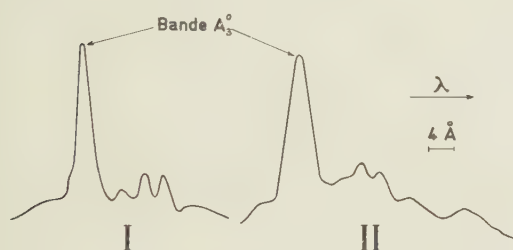


FIG. 18. — Enregistrements microphotométriques du mélange Bz-He.

I : vapeur pure de-Bz. II : vapeur + 1300 kg/cm² He.

On peut en tirer les remarques suivantes :

a) Les déplacements vont en croissant pour un même gaz quand on passe du benzène au phénanthrène, sauf pour le fluorobenzène, qui donne des résultats pratiquement confondus avec ceux du benzène.

b) Les déplacements en cm^{-1} (tableau I) sont strictement linéaires en fonction de la densité relative pour les gaz suivants : N_2 , A, CO, CO_2 et les

pentés $-\frac{\Delta\nu}{\Delta a_A}$ vont croissant dans l'ordre : A, N_2 ,

CO_2 , CO. Les valeurs trouvées par Lévy et ses collaborateurs [30] sont un peu plus fortes que les nôtres, alors qu'il existe un très bon accord entre nos résultats et ceux de Robertson et ses collaborateurs [29] pour l'azote et l'argon; dans le cas de l'hydrogène et de l'hélium les valeurs observées par ces derniers auteurs sont nettement plus fortes que les nôtres (fig. 19). Nous pensons que les erreurs de mesure sur de faibles déplacements et l'élargissement des bandes peuvent expliquer ces différences.

D'autre part, Lévy et ses collaborateurs [30] ont observé que, pour CO, le déplacement croît plus vite que la densité à partir de 450 amagats avec les corps suivants : benzène, toluène et phénanthrène. Ces auteurs expliquent ce changement d'allure de la courbe en suggérant l'intervention d'une interaction

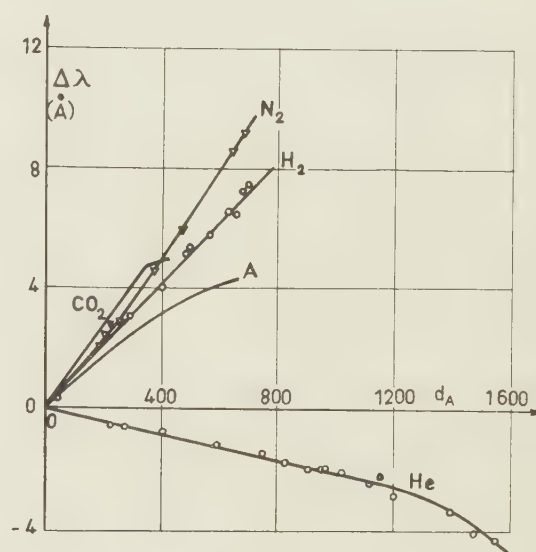


FIG. 19. — Résultats expérimentaux sur le benzène obtenus par Robertson, Babb et Weigang [29].

multiple, alors que la variation linéaire indiquerait une interaction binaire.

Ils ont montré de plus que le phénanthrène présente un phénomène de saturation (voir la figure 20 reproduite d'après les résultats de ces auteurs) pour

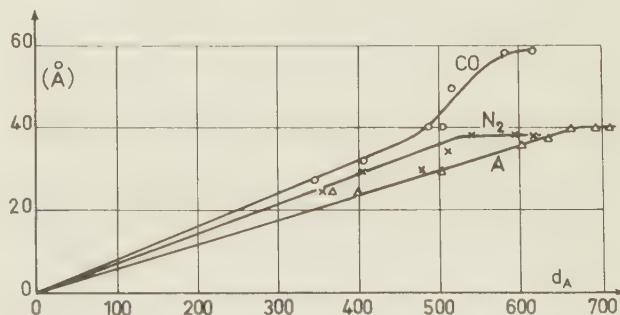


FIG. 20. — Résultats expérimentaux sur le phénanthrène obtenus par Lévy, Mikiewicz et Munthe-Kaas [30].

une densité relative comprise entre 550 et 650 amagats suivant le gaz considéré; ils l'attribuent à la prédominance des forces répulsives pour les courtes distances intermoléculaires. Si cette explication était correcte, il serait très intéressant de poursuivre les mesures dans le domaine des plus fortes pressions, de l'ordre de 5 000 atm, car on devrait s'attendre alors à trouver un maximum de déplacement, puis un retour des bandes vers les grandes fréquences. On a en effet observé un phénomène similaire pour les raies spectrales des métaux alcalins (voir par exemple [3, 22, 31, 32]).

c) Avec l'hydrogène et l'hélium (tableau II), les déplacements croissent plus rapidement que la densité relative du gaz étranger, dans tout le domaine de pression utilisé. Il est assez difficile d'expliquer ce comportement dans le cas de l'hydrogène; en effet la compensation entre les forces attractives et les forces répulsives devrait donner une pente linéaire pour des densités moyennes. Avec l'hélium, le déplacement vers les grandes fréquences est accéléré par suite de l'influence prépondérante des forces répulsives; on a observé un phénomène semblable dans le cas de la perturbation de la raie de résonance du xénon par l'argon [3]. On notera aussi que le déplacement a lieu immédiatement vers le violet; il faudrait admettre alors que la constante des forces de Van der Waals est positive. Une autre interprétation pourrait être faite dans le cadre de la théorie de Brown et Coulson [33], basée sur un modèle diélectrique, et qui permet de prévoir des déplacements vers les grandes fréquences.

d) Les élargissements (tableau III) sont tous linéaires avec la densité du gaz étranger, dans le domaine de pression utilisée, et vont croissant avec les différents gaz dans l'ordre suivant : He, A, H₂, N₂. Ils ne dépassent pas quelques dizaines d'ångströms, alors que pour les raies atomiques on a observé des élargissements considérables pour des densités du même ordre de grandeur avec une loi de variation presque quadratique.

TABLEAU III

Valeurs des pentes $\frac{(\Delta\nu)_{1/2}^*}{\Delta d_A}$ en $\text{cm}^{-1} \text{Am}^{-1}$
pour les élargissements

	N ₂	A	H ₂	He
Benzène	0,115	0,06	0,096	0,02
F-Ph	0,320	0,12	0,22	0,02
CH ₃ -Ph	0,211	0,14	0,18	0,05
m(CH ₃) ₂ -Ph ...	0,160	0,09	—	—
Cl-Ph et Br-Ph .	0,29	0,13	0,17	0,05
OH-Ph	0,26	0,14	0,17	0,09

* Présent travail.

Pour expliquer cette grande différence, on doit tenir compte du fait qu'il existe deux mécanismes d'élargissement : l'élargissement par choc proportionnel au nombre de molécules perturbatrices par unité de volume, et l'élargissement dit statistique, proportionnel au carré de ce même nombre. Margenau et Watson [4] ont fait une étude approfondie dans le cas des atomes sur l'existence simultanée et la prédominance de l'un ou de l'autre effet suivant le domaine de densité considéré : effet de choc ou de vitesse pour les très basses densités, effet statistique pour les fortes densités. Ils ont montré que l'élargissement statistique devenait le plus important pour des densités relatives de l'ordre de quelques dizaines d'amagats.

Par contre, nos résultats semblent indiquer que la loi linéaire est valable dans une région de densité beaucoup plus vaste : l'élargissement par choc jouerait ainsi un rôle prépondérant, même à de fortes densités, dans le cas des spectres moléculaires des corps organiques, à l'opposé de ce qui se passe pour les spectres atomiques. Pourtant, on peut penser qu'en élevant encore la densité, l'élargissement statistique deviendrait le plus important. En effet, le calcul de la densité pour laquelle les deux types d'effet donnent des valeurs similaires pour les élargissements, montre que cette densité devrait être de plusieurs centaines d'amagats. Malheureusement, nos mesures ne sont pas assez précises et ne s'étendent pas sur un domaine suffisamment large de pression, pour que nous puissions vérifier ces suggestions.

e) Sambursky et ses collaborateurs [11], travaillant sur la vapeur pure du benzène jusqu'au point critique, n'ont pas trouvé de déplacement des bandes de vibration, mais un élargissement important avec une variation relative des intensités des différentes bandes. Aux environs du point critique, le spectre d'absorption a une allure tout à fait semblable à celui du liquide. Ces auteurs interprètent leurs résultats en tenant compte du facteur de Boltzmann modifiant les intensités des différentes bandes, lorsque la température varie, ce qui est probablement correct, mais négligent l'action directe des forces intermoléculaires. Ils s'appuient aussi sur l'interprétation similaire que donne Kronenberger [34] pour le spectre d'absorption du benzène solide à très basse température, déplacé vers le rouge par rapport à celui de la vapeur, alors que d'après Sponer et ses collaborateurs [15], les forces intermoléculaires doivent déplacer chaque composante séparément.

Tous les résultats cités plus haut semblent bien montrer que chaque bande de vibration est déplacée, en accord avec l'interprétation de Sponer et de ses collaborateurs. Il était difficile pour Sambursky et ses collaborateurs de mettre en évidence dans leurs expériences le déplacement de chaque composante, car la pression atteinte ne dépassait pas 50 atm et était trop petite, eu égard à l'élargissement consi-

dérable des bandes dû à l'effet de résonance, et à la faible action des forces intermoléculaires. D'ailleurs ces derniers auteurs avaient pensé que l'étude de la perturbation de la vapeur de benzène par des gaz étrangers, et celle du liquide pur comprimé, pourraient apporter de nouveaux éléments dans leur interprétation, mais n'avaient pas eu la possibilité d'effectuer l'étude de cette perturbation à l'époque où leurs résultats ont été publiés.

E. — Essais d'interprétation et discussion

Ce chapitre comporte deux parties :

1. Nous essayons d'abord d'expliquer les effets des substituants en liaison avec les perturbations qu'ils provoquent sur les niveaux d'énergie des électrons π du cycle du benzène, et les propriétés physico-chimiques qui en sont les conséquences.

2. Nous exposons ensuite les deux grands groupes de théories qui ont été élaborés jusqu'à maintenant pour interpréter les déplacements et les élargissements dans les milieux condensés, et nous les comparons à nos résultats expérimentaux :

a) Les théories faisant appel à la polarisation électronique du solvant par la molécule active.

b) Pour les spectres atomiques on sait qu'il existe :

1°) la théorie des chocs développée par Lorentz [35], Weisskopf [36], et améliorée par d'autres auteurs, pour les basses densités;

2°) la théorie statistique de Margenau [37], et la théorie statistique avec forces répulsives [2, 31] qui s'appliquent aux fortes densités.

Nous rattacherons également à ce groupe de théories celle de Longuet-Higgins et Pople [38] concernant les spectres électroniques des molécules non polaires dans les solvants non polaires.

Pour notre part, nous donnons une tentative d'interprétation, en employant le modèle de l'électron libre et l'approximation des monopôles de London [39].

1. — EFFET DES SUBSTITUANTS

Lorsqu'on remplace un atome d'hydrogène par un substituant sur le cycle du benzène, la perturbation introduite sur les niveaux d'énergie des électrons π du cycle se traduit en général par un déplacement du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, et par une modification des intensités.

On tient compte d'habitude de deux sortes d'effets :

— un effet de résonance dont la conséquence est une migration d'électrons, soit du substituant vers le cycle, soit le contraire;

— un effet d'induction qui modifie la symétrie de la distribution des charges dans le cycle.

Matsen [40], employant la théorie des orbitales moléculaires, a calculé les énergies des sept orbitales d'un benzène monosubstitué; il considère seu-

lement l'effet de résonance, en général le plus important. Par la théorie des perturbations du second ordre il obtient les équations suivantes :

$$E_j = H_{jj} + \frac{H_{j7}^2}{H_{jj} - H_{77}}; j = 1, 2, \dots, 6 \quad (1)$$

$$E_7 = H_{77} + \sum_{i=1}^6 \frac{H_{7i}^2}{H_{77} - H_{ii}} \quad (2)$$

où $H_{ii} = \int \psi_i H \psi_i d\tau$, H étant l'hamiltonien d'un électron π et ψ_i une des six orbitales orthogonales du benzène. Au lieu de calculer directement les quantités H_{ii} et H_{ij} , Matsen se sert du schéma de Wheland et Pauling, et utilise leurs notations avec :

$\alpha = \int \Phi_k H \Phi_k d\gamma$ et $\beta = \int \Phi_k H \Phi_{k+1} d\gamma$ pour $k < 7$.

Pour H_{77} , on a : $H_{77} = \alpha + \delta\beta$, en considérant que : $\int \Phi_1 H \Phi_7 d\gamma = \beta$, ce qui n'est pas exact dans tous les cas; δ est un paramètre qui mesure l'électronégativité du substituant par rapport à l'atome de carbone voisin, et on peut le calculer en admettant comme valeur de H_{77} l'énergie d'ionisation d'un composé simple contenant le substituant considéré. Matsen calcule ensuite la moyenne des énergies des niveaux excités les plus bas, qui est donnée par :

$$\overline{\Delta E} = -2\beta + \frac{\beta}{3(\delta^2 - 1)}. \quad (3)$$

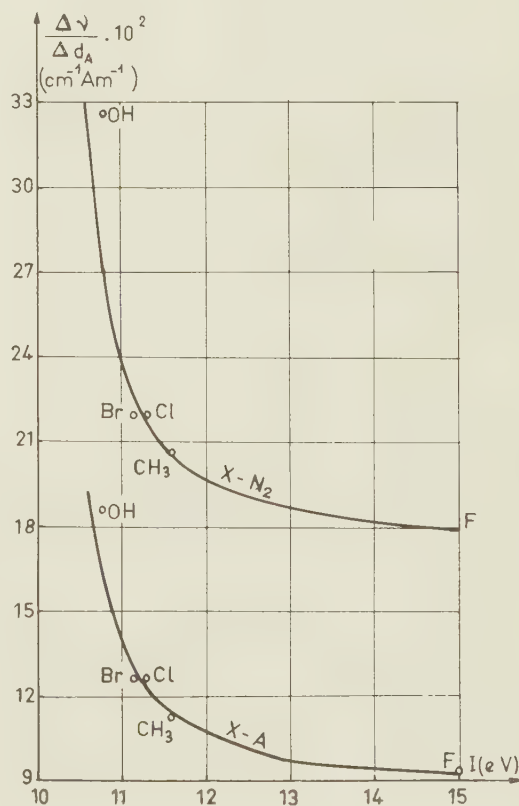


FIG. 21. — Déplacements unitaires par l'azote et l'argon des bandes de dérivés monosubstitués en fonction de l'énergie d'ionisation des substituants.

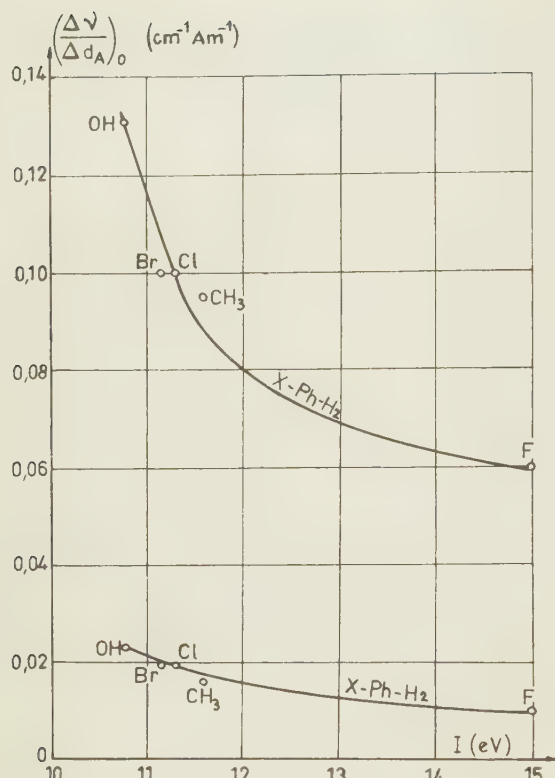


FIG. 22. — Déplacements unitaires à l'origine par l'hydrogène et l'hélium des bandes des dérivés monosubstitués, en fonction de l'énergie d'ionisation des substituents.

Par comparaison avec la fréquence de la transition du benzène $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$, Matsen trouve que le déplacement relatif en fréquence est donné par :

$$\frac{\nu_B - \nu}{\nu_B} = \frac{1}{6(\delta^2 - 1)} \quad (4)$$

Les valeurs calculées avec cette formule sont en excellent accord avec l'expérience. Si on porte les valeurs des pentes $-\frac{\Delta\nu}{\Delta d_A}$ obtenues avec l'azote et l'argon en fonction de l'énergie d'ionisation des substituents (fig. 21), on obtient des courbes tout à fait semblables à celle que donne Matsen [41] pour les déplacements $(\nu_B - \nu)$ en fonction de la même variable; pour l'hydrogène et l'hélium on considère seulement les pentes à l'origine $\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta d_A}\right)_0$ (fig. 22). D'autre

part, sur la figure 23, nous voyons que les pentes suivent approximativement une loi linéaire en fonction de $(\nu_B - \nu)^2$ pour le domaine de fréquence considéré; on en tire la relation empirique suivante :

$$\left| \frac{\Delta\nu}{\Delta d_A} \right| = A(\nu_B - \nu)^2 + C_B. \quad (5)$$

En tenant compte de la relation (4), on obtient :

$$\left| \frac{\Delta\nu}{\Delta d_A} \right| = \frac{A \nu_B^2}{36(\delta^2 - 1)^2} + C_B. \quad (6)$$

Cette dernière formule semi-empirique peut être prise comme l'équation des courbes des figures 21 et 22, puisque l'électronégativité du substituant est proportionnelle à son énergie d'ionisation.

Dans le tableau IV on compare les valeurs observées des pentes et celles calculées au moyen de la relation (6) en tenant compte des électronégativités obtenues par Matsen, et des valeurs expérimentales des constantes A et C_B données par les courbes de la figure 23.

On voit que l'accord est excellent pour les fortes électronégativités, tandis qu'il est beaucoup moins satisfaisant pour les faibles δ . Les désaccords sont peut-être dus au fait que la valeur de l'intégrale de résonance β entre le substituant et l'atome de carbone voisin varie avec le substituant, alors que nous avons supposé qu'elle était égale à l'intégrale de résonance entre atomes de carbone voisins. Pour le phénol, par exemple, la valeur de l'électronégativité se révélerait trop faible; l'intégrale de résonance entre le groupement OH et le carbone voisin aurait donc une valeur plus grande que celle adoptée par Matsen dans ses calculs. Cette explication est plausible, si on considère que l'effet de résonance est particulièrement important dans la molécule de phénol.

Les dérivés monosubstitués que nous avons étudiés sont tous des corps sur lesquels une seconde substitution a une plus ou moins forte tendance à se faire en position ortho-para (électronégativité positive). Wheland et Pauling [42] ont calculé pour ces dérivés les densités de charge sur les différents

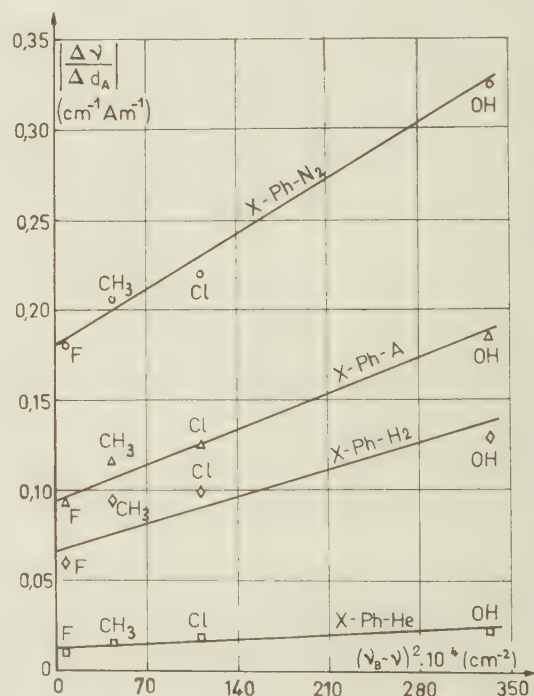


FIG. 23. — Déplacements unitaires pour les dérivés monosubstitués en fonction du carré de la différence des fréquences $\nu_B - \nu$.

TABLEAU IV

Valeur des pentes en $\text{cm}^{-1} \text{Åm}^{-1}$ calculées et observées.

	δ^*	N_2		A		H_2		He	
		cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.
F-Ph	5	0,183	0,180	0,095	0,093	0,067	0,060	0,011	0,010
CH_3 -Ph . . .	2,9	0,207	0,206	0,110	0,116	0,079	0,095	0,013	0,016
Cl-Ph	2,5	0,24	0,22	0,132	0,126	0,096	0,10	0,017	0,019
OH-Ph . . .	1,8	0,48	0,326	0,338	0,186	0,228	0,131	0,043	0,023

* Valeurs de l'électronégativité calculées par Matsen [40] en employant la théorie des perturbations.

carbones du cycle, et ont trouvé une plus forte charge négative sur les positions ortho-para, ce qui explique la tendance à la substitution en ortho-para, dans l'ordre croissant $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{OH}$. Nos résultats prouvent que les effets de la perturbation par des gaz étrangers des bandes d'absorption de ces corps, suivent une règle qualitative similaire, et sont bien en relation avec l'électronégativité du substituant et la tendance à la substitution en ortho-para.

On peut développer une interprétation qualitative apparentée à la précédente, si l'on tient compte du degré de migration de l'électron du substituant dans le cycle. Les calculs de Sklar [43] et Herzfeld [44] montrent que la différence de fréquence entre les transitions électroniques du benzène et d'un dérivé monosubstitué, est donnée par la relation :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2hc} [\lambda_n^2 (\omega - \omega_n) - \lambda_m^2 (\omega - \omega_m)], \quad (7)$$

λ_n^2 et λ_m^2 étant les degrés de migration pour les niveaux n et m ($m > n$), ω_m et ω_n les énergies des orbitales dans le cycle des états m et n , modifiées par la contribution coulombienne du substituant, et ω étant l'énergie de l'orbitale π occupée dans le substituant, modifiée par la contribution coulombienne du cycle.

La relation empirique (5) montre que l'effet perturbateur des gaz étrangers comprimés est aussi relié aux degrés de migration. Au point de vue physique, tout se passe comme si l'on se trouvait en présence d'une augmentation des degrés de migration de l'électron, du substituant dans le cycle du benzène, sous l'effet de l'interaction avec les molécules perturbatrices; par suite les différences de fréquence pour le benzène et le dérivé considéré deviennent plus importantes, toutes choses égales par ailleurs. Nagakura et Baba [45] ont donné une interprétation semblable dans le cas des solutions liquides. Pour ces auteurs, $|\Delta\nu|$ croît quand la constante diélectrique du solvant augmente, parce que le degré de migration de l'électron devient plus important avec cette augmentation de la constante diélectrique du solvant.

On a vu précédemment (tableau I) que les déplacements pour le toluène et le m-xylène étaient pratiquement les mêmes, et plus petits que ceux du para-xylène. On peut expliquer ce comportement d'après les remarques précédentes et la théorie développée par Sklar [46, 47] pour les intensités des dérivés polysubstitués du benzène. En effet la migration de l'électron du substituant dans le cycle se traduit par l'apparition d'un moment électrique, appelé moment de migration, situé dans le plan du cycle; sa valeur est donnée par :

$$\mathbf{M} = e \int \psi_0 r \psi' d\tau \quad (8)$$

ψ_0 et ψ' sont les orbitales moléculaires complètes pour l'état de base et l'état excité, respectivement. L'expression développée de ces orbitales est fonction en première approximation de la grandeur λ_j qui définit la migration de l'électron. Le moment de migration est par la suite proportionnel aux degrés de migration λ_j^2 . Sklar démontre que, s'il y a deux ou plusieurs substituants, les moments de migration s'ajoutent vectoriellement, du moins tant que le degré de migration n'est pas trop élevé :

$$\vec{\mathbf{M}} = \vec{\mathbf{M}}_\xi + \vec{\mathbf{M}}_\eta. \quad (9)$$

Sklar admet ensuite que l'intensité totale des bandes d'absorption est la somme de l'intensité de vibration et de l'intensité de migration proportionnelle au carré du moment de migration. En utilisant la règle vectorielle d'addition des moments, il peut ainsi calculer les rapports d'intensité de migration pour les dérivés polysubstitués suivant la position des substituants. Pour les dérivés disubstitués il trouve :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{X} : \text{o-C}_6\text{H}_4\text{-X}_2 : \text{m-C}_6\text{H}_4\text{-X}_2 : \text{p-C}_6\text{H}_4\text{-X}_2 = 1:1:1:4$$

Nos résultats suggèrent que les déplacements sont également la somme, en première approximation, de deux termes :

1°) un terme dû à la perturbation des niveaux d'énergie des électrons π du cycle du benzène non substitué.

2°) un terme supplémentaire provenant de la perturbation des niveaux d'énergie par l'interaction avec

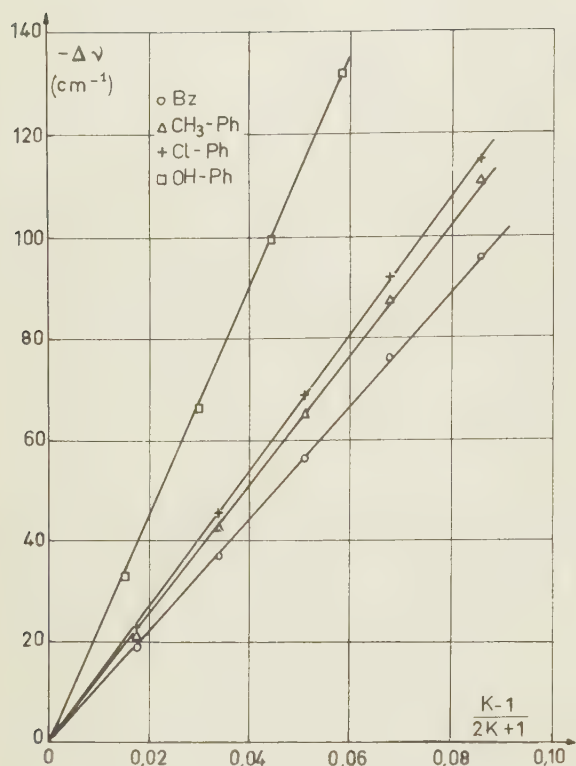


FIG. 24. — Déplacements par l'azote des bandes du benzène et de ses dérivés en fonction de $\frac{K-1}{2K+1}$ (K = constante diélectrique du gaz étranger).

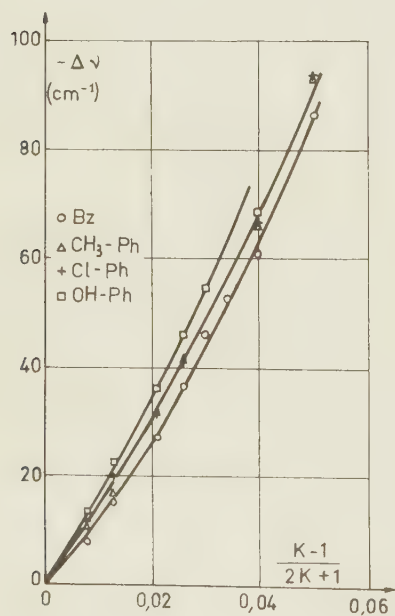


FIG. 26. — Déplacements par l'hydrogène des bandes du benzène et de ses dérivés en fonction de $\frac{K-1}{2K+1}$.

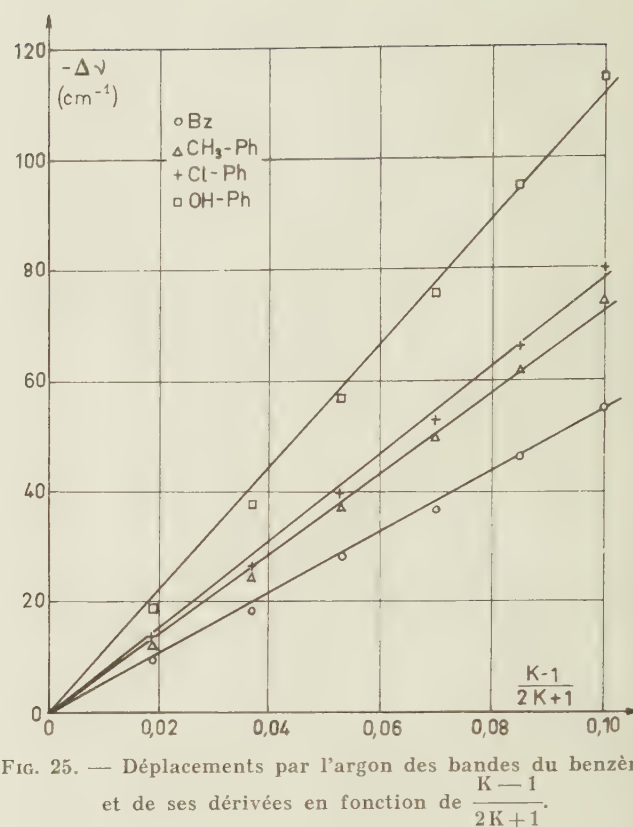


FIG. 25. — Déplacements par l'argon des bandes du benzène et de ses dérivés en fonction de $\frac{K-1}{2K+1}$.

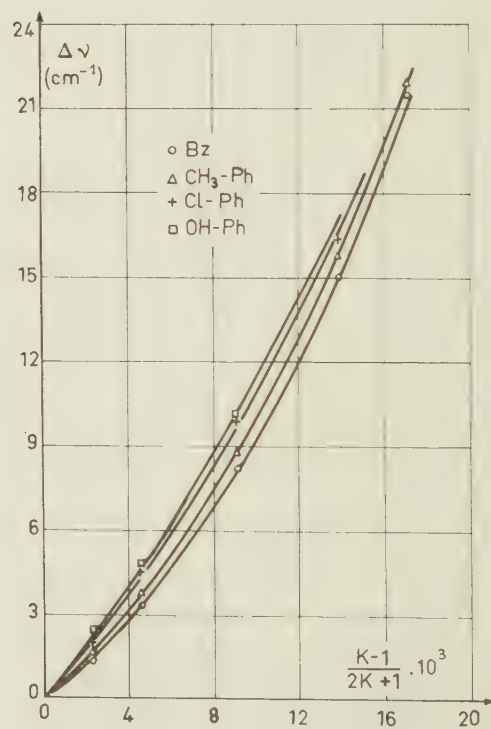


FIG. 27. — Déplacements par l'hélium des bandes du benzène et de ses dérivés en fonction de $\frac{K-1}{2K+1}$.

le substituant, et proportionnel au carré du moment de migration, ou encore à la force de l'oscillateur pour la migration.

En effet, si l'on considère les différences de déplacement pour le benzène et ses dérivés, ces différences représenteraient, suivant la suggestion ci-dessus, les déplacements causés par la migration en présence du gaz perturbateur. Pour les déplacements de migration $\frac{\Delta(\nu_B - \nu)}{\Delta d_A}$, l'expérience donne les rapports suivants pour le toluène, le m-xylène et le p-xylène en solution dans l'azote comprimé

$C_6H_5-CH_3$: m- $C_6H_4-(CH_3)_2$: p- $C_6H_4-(CH_3)_2$ = 1:1:5, 5.

L'accord est excellent avec les valeurs théoriques trouvées par Sklar pour les rapports d'intensité, et citées plus haut. La règle de Sklar pour les intensités de migration permet donc de prévoir les déplacements des bandes d'absorption pour les dérivés polysubstitués en solution dans des gaz comprimés, du moins tant que les degrés de migration ne sont pas trop grands.

2. — EXPOSÉ DES DIFFÉRENTES THÉORIES ET COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

a) Théories faisant appel au modèle diélectrique

Les déplacements des bandes d'absorption de corps organiques en solution ont été interprétés pour la première fois par Kundt [48]; cet auteur avait conclu que les bandes se déplaçaient d'autant plus vers le rouge que la dispersion du solvant était plus grande. Sheppard [10] a proposé la relation suivante :

$$\Delta\nu_m = a \left(1 - \frac{1}{K} \right) \quad (10)$$

avec K = constante diélectrique du solvant, pour les colorants organiques en solution dans différents solvants organiques; cette relation n'est pas toujours très bien vérifiée, surtout lorsque le solvant est polaire.

Kirkwood [49], et Bauer-Magat [50], ont déduit théoriquement pour un oscillateur portant un moment polaire (bandes d'absorption dans l'infrarouge), en solution dans un solvant non polaire, une relation du type :

$$\Delta\nu = C \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (11)$$

avec n = indice de réfraction du solvant;
et C = constante dépendant du soluté.

Bayliss [51] a développé une théorie similaire pour les spectre électroniques, faisant intervenir la polarisation électronique du solvant; il considère que le déplacement vers le rouge quand on passe du gaz à la solution, est dû à l'abaissement de l'énergie électrostatique du dipôle de transition, en présence du milieu diélectrique. Il obtient les deux formules suivantes :

$$\Delta\nu = 10,71 \times 10^9 \frac{f}{\nu_0 \alpha} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (12)$$

$$\Delta\nu = 10,71 \times 10^9 \frac{f}{\nu_0 a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (13)$$

avec :

f = force de l'oscillateur pour la transition électronique considérée;

α = polarisabilité électronique de la molécule solutée exprimée en $\text{\AA}^3$;

a = rayon en $\text{\AA}$ de la cavité creusée dans le diélectrique, au centre de laquelle se trouve le dipôle ponctuel représentant le moment de transition de la molécule active.

La comparaison de nos résultats avec la théorie de Bayliss est utile, car elle donne une idée approximative des interactions moléculaires. Pour un solvant non polaire, on peut remplacer, dans les formules 12 et 13, n^2 par K . Les figures 24 à 27 donnent les déplacements en cm^{-1} trouvés avec les différents gaz

en fonction de $\frac{(K-1)}{(2K+1)}$. On voit que, qualitativement, les relations sont vérifiées dans le domaine de densité considéré, pour l'azote et l'argon, mais ne le sont pas pour l'hydrogène et l'hélium. Dans le cas des deux derniers gaz, l'approximation faite en considérant le milieu comme uniforme, ne doit plus être valable.

Au point de vue quantitatif, l'accord n'est pas bon; en effet, les valeurs théoriques des déplacements que l'on peut calculer avec les formules 12 et 13, sont cinquante à cent fois plus petites que les valeurs observées. Pour la transition 2600 $\text{\AA}$, la force de l'oscillateur est très faible, et Bayliss considère que des effets autres que l'effet électrostatique doivent être prédominants. Nous verrons plus loin que cette appréciation est erronée; on peut expliquer en effet les résultats observés en s'appuyant seulement sur les interactions électrostatiques.

D'autre part, si l'on essaie de comparer les déplacements obtenus et les forces de l'oscillateur pour les corps étudiés, on se rend compte (tableau V) qu'il n'existe pas de relation bien définie, comme le suggère la théorie de Bayliss. Pourtant Robertson et ses collaborateurs [29, 55] étudiant différents corps organiques en solution sous pression, ont montré que les déplacements étaient bien proportionnels à la force de l'oscillateur, quand celle-ci avait une valeur relativement forte.

Les relations de Bayliss ne rendent pas compte non plus des différences entre les divers déplacements obtenus, selon le gaz utilisé. Un effet spécifique du gaz perturbateur intervient probablement.

McRae [56] a montré, dans sa théorie des effets de solvants sur les spectres électroniques des molécules, que l'expression de Bayliss n'était pas suffisante. McRae obtient en effet pour le déplacement vers le rouge, dans le cas de corps non polaires, la relation suivante :

$$(\Delta\nu)_{0 \rightarrow i} = 1,07 \times 10^{-14} \left\{ -\frac{2L_{i0} f_{i0}^u}{a^3} \frac{n_{i0}^2 - 1}{2n_{i0}^2 + 1} + \sum_{\substack{j \neq 0 \\ j \neq i}} \left[\left(\frac{1}{\nu_{j0}^u} - L_{j0} \right) \frac{f_{j0}^u}{a^3} \frac{n_{j0}^2 - 1}{2n_{j0}^2 + 1} - \left(\frac{1}{\nu_{ji}^u} - L_{ji} \right) \frac{f_{ji}^u}{a^3} \frac{n_{ji}^2 - 1}{2n_{ji}^2 + 1} \right] \right\}$$

où l'on a :

f_{i0}^u = force de l'oscillateur pour la transition $0 \rightarrow i$ de la molécule solutée ;

L_{i0} = longueur d'onde moyenne de la molécule du solvant appropriée à la fréquence ν_{i0}^u du soluté ⁽¹⁾ ; les autres grandeurs correspondent aux précédentes, pour les autres transitions.

L'expression de Bayliss est par contre de la forme :

$$(\Delta\nu)_{0 \rightarrow i} = -1,07 \times 10^{-14} \frac{1}{\nu_{i0}^u} \frac{f_{i0}^u}{a^3} \frac{n_{i0}^2 - 1}{2n_{i0}^2 + 1}.$$

Pour les transitions faibles, comme celle du benzène à 2 600 Å, la relation de McRae montre que le déplacement est causé en réalité par les transitions fortes intervenant dans les termes sous la sommation.

La théorie de McRae est semblable à celle, développée antérieurement par Ooshika, et que nous présenterons plus loin ; elle met aussi en évidence l'effet de la longueur d'onde moyenne L_0 du solvant sur les grandeurs relatives des différents déplacements obtenus avec les divers solvants.

Brown et Coulson [33], dans leur théorie élaborée à partir d'un modèle diélectrique, admettent que les électrons extérieurs de la molécule active ont une certaine probabilité de présence dans le diélectrique, et ils montrent que les niveaux d'énergie sont perturbés suivant une loi proportionnelle à $\frac{K-1}{K}$; il

doit en être de même pour les nombres d'onde d'absorption, ce que l'on observe effectivement. On peut remarquer toutefois qu'il y a très peu de différence entre les variations des fonctions $\frac{K-1}{2K+1}$ et $\frac{K-1}{K}$

pour les gaz comprimés. Expérimentalement, on trouve aussi que les déplacements suivent une loi strictement linéaire en fonction de la constante diélectrique, dans le cas de l'azote et de l'argon (fig. 28).

Ooshika [57] a donné par ailleurs une théorie très générale pour les corps polaires ou non polaires dans les solvants polaires ou non polaires. Il tient compte de la nature discontinue du milieu diélectrique, et interprète les différentes sortes d'interactions entre molécule solutée et solvant en fonction des

(1) Cette grandeur est définie par la relation générale :

$$L_{ji} = \frac{\sum_{a \neq 0} \frac{(M_{a0}^v)^2}{(\nu_{a0}^v)^2 - (\nu_{ji}^u)^2}}{\nu_{a0}^v (M_{a0}^v)^2} \frac{1}{(\nu_{a0}^v)^2 - (\nu_{ji}^u)^2}$$

M_{a0}^v et ν_{a0}^v étant le moment de transition et la fréquence pour le solvant, correspondant à la transition $0 \rightarrow a$.

TABLEAU V

	$\Delta \nu$		f
	$(K-1)(2K+1)$ (cm ⁻¹)		
Bz-N ₂	1 055	}	0,0006 [52]
Bz-A	530		
F-Ph-N ₂ ..	1 055	}	0,009 [53]
F-Ph-A ...	530		
CH ₃ -Ph-N ₂	1 275	}	0,001 [54], 0,003 [53]
CH ₃ -Ph-A .	720		
Cl-Ph-N ₂ ..	1 335	}	0,001 [54], 0,003 [53]
Cl-Ph-A ...	776		
OH-Ph-N ₂	2 220	}	0,02 [54]
OH-Ph-A ..	1 120		

interactions dipolaires. Dans le cas des solvants non polaires, il obtient la formule générale suivante :

$$hc\Delta\nu = \frac{2(K-1)}{2K+1} \left(\alpha + \beta - \frac{\gamma}{\sigma_s} \right) + \left[\frac{2(K-1)}{2K+1} \right]^2 \delta ; \quad (14)$$

α , β , γ et δ sont des grandeurs fonction du rayon a de la cavité et des éléments de matrice du moment dipolaire ; $\sigma_s = \frac{E_n - E_g}{hc}$, ($E_n - E_g$) étant l'énergie d'excitation du solvant.

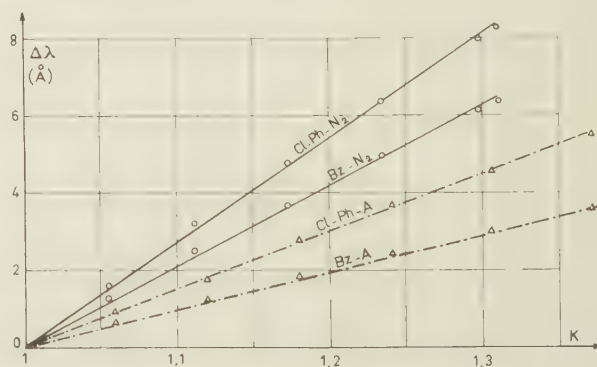


FIG. 28. — Déplacements par l'azote et l'argon des bandes du benzène et du chlorobenzène en fonction de la constante diélectrique K du gaz étranger.

Le terme du second ordre de (14) représente l'effet d'orientation des molécules du solvant par le potentiel d'interaction entre soluté et solvant; en général il est négligeable dans les solvants non polaires, mais il pourrait expliquer la non-linéarité observée dans le cas de l'hydrogène et de l'hélium.

La théorie de Ooshika donne une variation des déplacements en fonction de $\frac{K-1}{2K+1}$, comme celle de Bayliss, mais elle est intéressante au point de vue de la relation qui peut exister entre les effets des différents solvants et leur énergie d'excitation. En effet, d'après (14), on doit trouver une relation linéaire entre la quantité $\frac{2K+1}{2(K-1)} \Delta\nu$ et $\frac{1}{\sigma_s}$, quantité proportionnelle à l'inverse de l'énergie d'excitation du solvant. La figure 29 montre que la relation est à peu près vérifiée pour les trois gaz suivants : A,

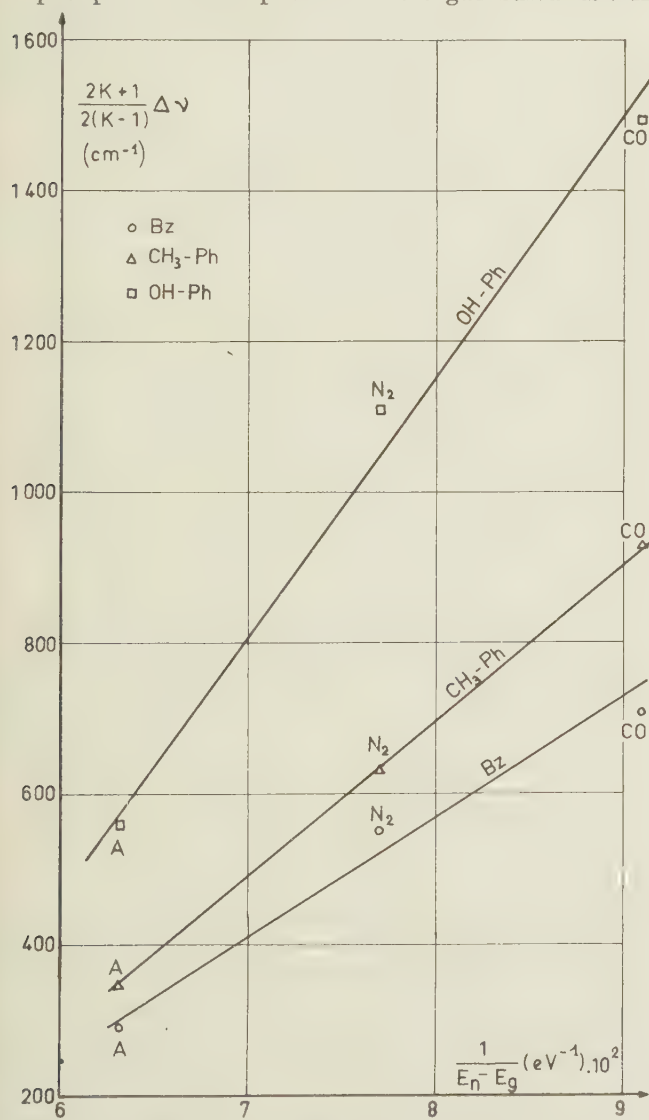


FIG. 29. — Relation entre la grandeur $\frac{2K+1}{2(K-1)} \Delta\nu$ et l'inverse de l'énergie d'excitation des gaz étrangers.

N₂, CO. Il semble donc que l'effet spécifique d'un gaz est relié à sa structure électronique.

La constante diélectrique d'un gaz étant une fonction de sa densité ρ , d'après la relation de Clausius-Mosotti :

$$\Lambda = \frac{1}{\rho} \frac{K-1}{K+2},$$

vérifiée avec une bonne approximation pour des densités pas trop élevées, les formules des théories précédentes peuvent s'écrire sous la forme :

$$\Delta\nu = \frac{CA\rho}{1 + A\rho} \quad (15)$$

D'après cette relation, A étant petit, les déplacements doivent suivre une loi pratiquement linéaire dans un domaine assez grand de densité, en négligeant le terme du second ordre en ρ . L'expérience confirme qualitativement la relation (15) basée sur un modèle diélectrique.

b) Théorie des chocs

Lorentz [35] a été le premier à étudier la répartition de l'intensité d'émission ou d'absorption d'un oscillateur soumis à l'action de molécules perturbatrices. Cet auteur considère que le processus d'émission ou d'absorption de la fréquence ν_0 durant le temps T qui sépare deux chocs, est arrêté par chaque collision, l'énergie de vibration étant convertie en énergie cinétique.

De ces hypothèses, on déduit pour les demi-largeurs des raies spectrales définies par la relation :

$$I\left(\nu_m \pm \frac{1}{2} \Delta\nu_{1/2}\right) = \frac{1}{2} I(\nu_m)$$

(ν_m = fréquence du maximum)

des valeurs données par la formule suivante :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi\tau} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$\frac{1}{\tau}$ représente le nombre moyen de collisions par seconde, que la théorie cinétique des gaz permet de calculer. On trouve alors que :

$$\Delta\nu_{1/2} = \rho^2 \bar{v} n \text{ (sec}^{-1}\text{)},$$

avec : ρ = diamètre de collision optique;

$\bar{v}$ = vitesse moyenne des particules;

n = nombre de particules perturbatrices par unité de volume.

Le diamètre de collision optique est du même ordre de grandeur que le diamètre de choc défini par la théorie cinétique des gaz, bien qu'en général le premier soit plus grand que le second [4, 58]. Expérimentalement, on peut déduire le diamètre de choc optique de la mesure de la demi-largeur à basse densité, au moyen de la formule :

$$\rho^2 = \frac{\pi \Delta\nu_{1/2}}{2n(2\pi kT)^{1/2}} \left(\frac{mM}{m+M} \right)^{1/2} \quad (16)$$

m et M étant, respectivement, la masse de l'atome ou de la molécule absorbante et celle de la molécule perturbatrice. De nombreuses études ont été faites pour vérifier la théorie de Lorentz, en particulier sur les raies de résonance des métaux alcalins et du mercure. Mais cette théorie conduit à la conclusion que l'intensité totale émise ou absorbée doit diminuer, quand le nombre de chocs augmente, ce qui est vérifié dans très peu de cas.

La théorie classique de Lorentz a été améliorée par différents auteurs [59, 60], en considérant que le processus de radiation n'est pas bloqué par chaque collision, mais qu'il s'introduit un changement de phase. Si ce dernier a une amplitude suffisante, il est équivalent à l'interruption du processus de radiation, par suite de l'incohérence introduite dans les trains d'onde. Weisskopf [36] a calculé le déphasage dans le cas de la perturbation par des gaz étrangers ou par des atomes de même espèce. Avec des gaz étrangers, la variation de fréquence est liée à l'action des forces de Van der Waals, et est donnée par :

$$\Delta\nu = \frac{b}{R^6}.$$

Weisskopf prend la valeur 1 comme valeur du déphasage suffisant pour obtenir un effet équivalent à l'interruption du processus de radiation; il obtient alors pour la demi-largeur la relation suivante :

$$\Delta\nu_{1/2} = 2,2 b^{2/5} (\bar{\nu})^{3/5} n. \quad (17)$$

Les théories des chocs telles qu'elles viennent d'être rappelées, ne donnent que les élargissements; elles conduisent à une valeur nulle pour les déplacements, en désaccord avec l'expérience.

Lindholm [61] et Foley [62] ont développé une théorie de l'élargissement et du déplacement des raies spectrales sur la base de l'analyse de Fourier, en prenant en considération toute la distribution de déphasage introduite par les collisions. Ainsi, Foley montre que l'analyse de Fourier n'est valable que si les chocs sont adiabatiques, c'est-à-dire qu'ils n'induisent pas de transition entre les différents états de l'atome actif. Cet auteur obtient alors la relation suivante pour la distribution d'intensité :

$$I(\omega) = \frac{\frac{1-A}{\pi\tau}}{\left(\frac{1-A}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{B}{\tau} - \omega^2\right)^2}$$

A et B étant respectivement la moyenne de $\cos \alpha$ et le $\sin \alpha$, et α le déphasage. La demi-largeur est égale à $\frac{2(1-A)}{\tau}$ et le déplacement à $\frac{B}{\tau}$.

Ch'en et Takeo [58] ont donné une discussion très intéressante sur la contribution des différentes valeurs du déphasage pour l'élargissement et le déplacement. Ces auteurs ont montré que la contribution la plus importante pour le déplacement provenait de $\alpha < 1$, ce qui avait été négligé par Weisskopf, alors que, pour l'élargissement, les déphasages $\alpha > 1$ en

donnaient la plus grande partie, en accord avec les idées de Weisskopf. Ch'en et Takeo démontrent aussi que l'analyse de Fourier est bonne surtout pour décrire l'intensité d'une raie spectrale près de son centre.

Toutes les théories des chocs se caractérisent par la même dépendance linéaire en fonction de la densité du gaz perturbateur, pour l'élargissement et le déplacement; elles ne sont valables en principe que dans le domaine des basses pressions, quand la particule active peut être considérée comme non perturbée dans l'intervalle qui sépare deux chocs successifs.

On a vu précédemment que les demi-largeurs des bandes d'absorption du benzène et de ses dérivés suivaient une loi linéaire en fonction de la densité relative du gaz étranger, dans tout le domaine de pression utilisé, ce qui n'est pas le cas pour les raies spectrales des métaux alcalins, qui ne suivent une telle loi que pour des densités faibles. Cette différence de comportement est probablement liée à plusieurs raisons :

1°) la faiblesse des interactions entre molécules aromatiques et molécules du gaz perturbateur;

2°) pour les métaux alcalins, l'électron optique se déplace sur des orbites beaucoup plus dilatées dans l'état excité que dans l'état de base, tandis que les orbitales des électrons π sont très peu différentes dans l'état de base et dans l'état excité;

3°) pour les métaux alcalins, il y a apparition d'une bande satellite [3] du côté des courtes longueurs d'onde, à partir d'une certaine densité du gaz perturbateur, alors que nous n'avons pas observé de phénomène semblable avec les substances aromatiques dans le même domaine de densité. On peut en conclure que les effets à très courte distance sont peu importants dans ce dernier cas;

4°) enfin, il est probable que les chocs ne sont pas tous efficaces, pour une molécule plane comme le benzène.

Si nous admettons la validité de la théorie des chocs, les diamètres de collision optique pour les molécules aromatiques peuvent être calculés à partir de (16), en employant les valeurs des pentes $\frac{\Delta\nu_{1/2}}{\Delta d_A}$

du tableau III. Dans le tableau VI on a porté les valeurs de ρ obtenues pour le benzène et les dérivés monosubstitués étudiés, perturbés par l'azote, l'argon, l'hydrogène et l'hélium, ainsi que les diamètres de choc cinétique calculés approximativement en prenant le modèle des sphères rigides. On voit que les diamètres de choc optique sont de l'ordre de grandeur des diamètres de choc cinétique, ainsi que le prévoit la théorie des chocs. Dans le cas de l'hélium, on trouve des valeurs de ρ beaucoup plus petites, dont la signification physique est difficile à préciser; mais le cas de l'hélium est une exception, parce qu'il donne lieu à des déplacements vers les grandes fréquences non prévus par les théories des chocs, même celles de Foley et de Lindholm.

TABLEAU VI

	N ₂	A	H ₂	He
<i>Diamètre de choc optique (Å)</i>				
Bz	4,8	3,7	2,4	1,4
X-Ph	7,7	5,7	3,4	2
<i>Diamètre de choc cinétique (Å)</i>				
Bz	4,12	4,07	3,52	3,34
X-Ph	4,34	4,28	3,74	3,55

On peut calculer d'autre part les valeurs approximatives de la constante b des forces de dispersion attractives en employant la formule (17). Le tableau VII donne les résultats obtenus pour le benzène et ses dérivés monosubstitués. Ces valeurs sont au moins dix fois plus petites que celles trouvées dans le cas des métaux alcalins.

TABLEAU VII

Valeurs de la constante b en $\text{cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1} \times 10^{32}$

	N ₂	A	H ₂	He
Bz	0,34	0,08	0,035	0,001
Cl-Ph	3,6	0,6	0,157	0,012
OH-Ph ...	2,7	0,7	0,157	0,52

c) Théories statistiques.

1°) *Théorie de Margenau avec forces attractives seules.* — Pour de fortes densités, la fréquence des chocs devient très grande, et l'atome ou la molécule active devient le siège d'une perturbation continue. En appliquant le principe de Franck-Condon et en considérant que la transition est adiabatique, la fréquence émise ou absorbée sera donnée par :

$$\Delta\omega = \frac{V_b(x) - V_a(x)}{h}$$

$V_b(x)$ et $V_a(x)$ étant les énergies potentielles de la molécule active pour l'état excité et l'état de base respectivement, et pour un point x de l'espace de configuration. On admet de plus que la distribution des molécules perturbatrices est uniforme. Margenau [37] a évalué la distribution d'intensité dans le cas des forces de dispersion de London et a trouvé que la demi-largeur et le déplacement des raies spectrales étaient proportionnels au carré de la densité du gaz perturbateur, mais cette variation quadratique n'a jamais été effectivement observée. En effet, Robin St [3] a trouvé que pour les densités moyen-

nes de l'ordre de quelques centaines d'amagats la loi de variation des déplacements est à peu près linéaire en fonction de la densité.

2°) *Théorie de Bergeon, Robin St. et Vodar avec forces attractives et répulsives.* — Bergeon, Robin St. et Vodar [31, 63, 64, 2] ont amélioré la théorie de Margenau en remarquant que, pour des distances très faibles, les forces répulsives ne sont plus négligeables. Prenant, comme potentiel d'interaction entre deux molécules, celui donné par Lennard-Jones :

$$\varepsilon(r) = \beta r^{-12} - \alpha r^{-6},$$

ils montrent que la distribution d'intensité est seulement fonction des paramètres α et β . Les demi-largeurs et les déplacements peuvent alors s'exprimer en fonction des grandeurs réduites :

$$\delta = \frac{\pi}{3} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} n$$

$$\eta = \frac{\beta}{\alpha^2} (v - v_0)$$

Les déplacements suivent une sorte de loi d'états correspondants et, pour des densités moyennes, présentent une variation à peu près linéaire avec la densité. Le paramètre β est déterminé empiriquement au moyen des mesures à haute pression; α est donné par la théorie ou par des mesures à basse pression sur les élargissements et les déplacements.

Bergeon a appliqué la théorie statistique modifiée à la perturbation de l'atome de sodium par l'argon [2], et a trouvé un bon accord avec l'expérience pour les déplacements et la forme de la raie spectrale élargie, aux densités moyennement élevées.

En principe, la théorie statistique devrait pouvoir s'appliquer à nos résultats pour le domaine des densités moyennes et fortes. Ainsi nous donnons un essai de comparaison de la théorie avec nos résultats, en tenant compte de l'effet de répulsion à courte distance. Nous nous sommes servi des valeurs calculées de δ et η fournies par Bergeon [2], et nous avons déterminé les valeurs de β au moyen de nos mesures à haute densité, la valeur du terme attractif α étant fixée par les mesures d'élargissement. La figure 30 donne les courbes obtenues dans le cas de la perturbation par l'azote du benzène et du phénol. Les valeurs du paramètre β sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Bz-N}_2 & \quad \beta = 0,05 \times 10^{-76} \text{ cm}^{12} \text{ sec}^{-1}; \\ \text{OH-Ph-N}_2 & \quad \beta = 10,5 \times 10^{-76} \text{ cm}^{12} \text{ sec}^{-1}. \end{aligned}$$

Les valeurs du paramètre α utilisées sont celles du tableau VII. On voit que l'accord est bon pour le phénol, pour lequel l'interaction est relativement forte. Pour le benzène, les valeurs calculées sont plus faibles que les valeurs expérimentales à basse densité; l'accord est meilleur pour les fortes densités. Avec les autres gaz les interactions sont trop faibles, et il n'a pas été possible de déterminer des valeurs de β convenables.

Dans le cadre de la théorie statistique sans forces

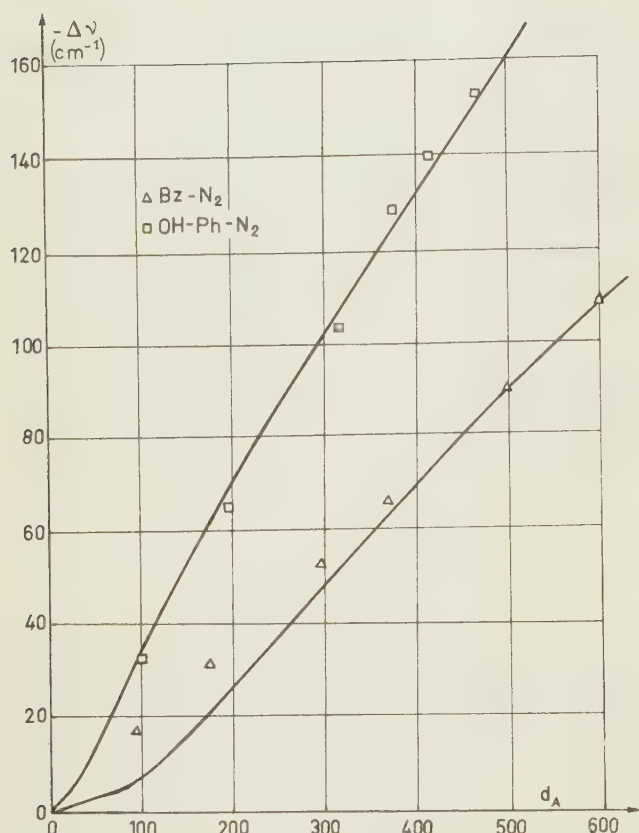


FIG. 30. — Comparaison entre les résultats expérimentaux et les courbes obtenues au moyen de la théorie statistique avec terme répulsif.

répulsives, Robertson, Babb et Weigang [29] cherchent à expliquer par l'effet de la fonction de distribution radiale :

$$g(R) = e^{-\Phi(R)/kT}$$

le fait que le déplacement est linéaire et non quadratique en fonction de la densité. Mais nous avons vu que l'introduction des forces répulsives supprime, en principe du moins, cette contradiction. D'ailleurs le rôle de la fonction $g(R)$ est complexe, comme l'a montré Bergeon [2] dans le cas du couple Na-A.

3°) *Théorie statistique de Longuet-Higgins et Pople avec forces attractives seules.* — Longuet-Higgins et Pople [38] ont développé une théorie statistique pour les déplacements des spectres électroniques des molécules non polaires dans des solvants non polaires. Admettant l'additivité des forces de dispersion, ils étudient l'interaction pour une paire de molécules soluté-solvant, et trouvent l'expression générale suivante pour la différence des énergies dans l'état de base et dans l'état excité :

$$\delta \mathcal{E}_{00} - \delta \mathcal{E}_{i0} = \sum_{j \neq i} \sum_{k > 0} \frac{(A_i B_0 | H' | A_j B_k)^2}{E_j + F_k - E_i} - \sum_{j > 0} \sum_{k > 0} \frac{(A_0 B_0 | H' | A_j B_k)^2}{E_j + F_k},$$

A_j et E_j , B_k et F_k étant respectivement les fonctions d'onde et les énergies d'excitation pour une molécule isolée du soluté et du solvant, H' étant l'hamiltonien de la perturbation. Ils font ensuite un certain nombre d'approximations qui leur permettent d'obtenir une relation dans laquelle interviennent des grandeurs liées à chaque molécule de la paire. La formule précédente peut alors s'écrire :

$$(\delta \mathcal{E}_{00} - \delta \mathcal{E}_{i0}) = \frac{1}{3} R^{-6} \frac{\bar{E} \bar{F}}{\bar{E} + \bar{F} - E_i} \alpha_B \left[\frac{1}{2} \frac{E_i}{\bar{E} + \bar{F}} \alpha_A + \frac{1}{\bar{F} - E_i} M_{0 \rightarrow i}^2 \right], \quad (18)$$

où :

- $\bar{E}$ = énergie moyenne d'excitation du soluté;
- $\bar{F}$ = énergie moyenne d'excitation du solvant;
- α_A = polarisabilité moléculaire du soluté;
- α_B = polarisabilité moléculaire du solvant;
- $M_{0 \rightarrow i}$ = moment de transition pour la transition $0 \rightarrow i$;
- R = distance entre les deux molécules de la paire;
- E_i = énergie d'excitation de la transition $0 \rightarrow i$.

Le déplacement total produit par le solvant sera donné en multipliant (18) par la probabilité de présence des molécules B du solvant, égale à $n_{AB}(R) dR$, et en intégrant pour toutes les distances. On aura alors :

$$\Delta v = -\frac{1}{h} \frac{1}{3} \frac{EF}{\bar{E} + \bar{F} - E_i} \alpha_B \left[\frac{1}{2} \frac{E_i}{\bar{E} + \bar{F}} \alpha_A + \frac{1}{\bar{F} - E_i} M_{0 \rightarrow i}^2 \right] \times \int R^{-6} n_{AB}(R) dR \quad (\text{sec}^{-1}),$$

h étant la constante de Planck.

Il est difficile de calculer les valeurs absolues des déplacements, parce qu'on ne connaît pas exactement les valeurs de E et de F , ainsi que la fonction de distribution radiale $n_{AB}(R)$. On peut faire toutefois un calcul approché de la constante b des forces attractives pour une paire de molécules, en considérant que les énergies moyennes d'excitation sont de l'ordre de grandeur des énergies d'ionisation, et en négligeant le terme contenant le moment de transition, qui est très faible pour la transition 2 600 Å du benzène. On aura alors la relation suivante :

$$b \simeq \frac{1}{6h} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B - E_i} \alpha_A \alpha_B \frac{E_i}{I_A + I_B} \quad (19)$$

Dans le tableau VIII on a porté les valeurs de b calculées au moyen de cette formule, ainsi que les valeurs calculées à partir des demi-largeurs par la théorie des chocs. Nous avons fait aussi le calcul pour l'hélium, à titre indicatif, bien que la formule (19) ne puisse pas s'appliquer strictement pour ce gaz, puisqu'elle ne donne qu'un déplacement vers le rouge (on trouve $b_1 = 0,009 \times 10^{-32}$ et $b_2 = 0,001 \times 10^{-32}$). L'accord satisfaisant entre ces différentes valeurs montre que la théorie de Longuet-Higgins et Pople

TABLEAU VIII
Valeurs de la constante b en $\text{cm}^6 \text{sec}^{-1} \times 10^{32}$

	N_2			Λ			H_2		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Bz	0,1	0,34	0,39	0,098	0,08	0,085	0,047	0,035	0,040

(1) Valeurs calculées à partir des déplacements à l'origine, par la formule (19), théorie de Longuet-Higgins et Pople.

(2) Valeurs calculées à partir des demi-largeurs par la théorie des chocs, formule (17).

(3) Valeurs calculées avec les formules (22) et (23).

Les valeurs des polarisabilités utilisées sont celles que donnent Landolt-Börnstein [65] et Fröhlich [66]. Pour les énergies d'ionisation, on a pris les valeurs tabulées par Field et Franklin [67].

est correcte; toutefois nous ne pouvons pas espérer obtenir une meilleure concordance, par suite des approximations faites dans le calcul. Le fait important mis en évidence par cette comparaison est la relation linéaire qui existe entre la grandeur de la perturbation et la polarisabilité moléculaire du solvant; ceci est en accord avec les théories élaborées à partir d'un modèle diélectrique.

En appliquant la théorie de Longuet-Higgins et Pople qui ne tient compte que des forces attractives, il faut considérer qu'on utilise la pente à l'origine de la courbe $\Delta\nu$ en fonction de la densité, car aux densités faibles les forces répulsives sont négligeables. Il se trouve d'ailleurs, comme on l'a vu plus haut, que la variation expérimentale de $\Delta\nu$ est pratiquement linéaire, mais ceci ne change rien à nos conclusions.

4°) *Théorie tenant compte des forces attractives déterminées à partir de la notion de monopôle de London suivant les calculs de Haugh et Hirschfelder.*

— Nous donnons pour notre part un essai d'interprétation similaire à celui de Longuet-Higgins et Pople, en nous servant de l'approximation des monopôles de London [39] et des fonctions d'onde du modèle de l'électron libre. Haugh et Hirschfelder [68] ont fait une étude approfondie des forces de dispersion dues aux électrons π entre molécules organiques à doubles liaisons conjuguées; ils ont étudié en particulier le benzène et nous nous servirons de leurs calculs. L'énergie de dispersion est de la forme :

$$E_{\text{dis}} = - \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=N_{A+1}}^{\infty} \sum_{i'=1}^{N_B} \sum_{j'=N_{B+1}}^{\infty} \quad (20)$$

$$\times \frac{\left(ii' \left| \frac{2e^2}{r_{ab}} \right| jj' \right)}{(\epsilon_j^A - \epsilon_i^A) + (\epsilon_{j'}^B - \epsilon_{i'}^B)},$$

pour deux molécules A et B du soluté et du solvant; les transitions sont représentées par les symboles (i, j) et (i', j') pour les molécules A et B respectivement.

L'approximation de London consiste à assimiler l'élément de matrice de la formule précédente à l'énergie électrostatique d'interaction entre deux distributions de charges électriques, dont le signe varie suivant la région de l'espace considérée, en accord avec le signe des orbitales moléculaires. L'espace est ainsi divisé en zones libellées k et k' , où le signe de la distribution de charges est positif ou négatif. On montre qu'on a alors :

$$\left(ii' \left| \frac{2e^2}{r_{ab}} \right| jj' \right) = \sum_k \sum_{k'} g_{ij}^A(k) g_{i'j'}^B(k') \times \frac{1}{|R_{ij}^A(k) - R_{i'j'}^B(k')|}$$

où $g_{ij}^A(k)$ et $g_{i'j'}^B(k')$ sont les charges des monopôles définies par :

$$g_{ij}^A(k) = \int_{(k)} \rho_{ij}^A(a) dv_a$$

et

$$g_{i'j'}^B(k') = \int_{(k')} \rho_{i'j'}^B(b) dv_b,$$

$\rho_{ij}^A(a)$ et $\rho_{i'j'}^B(b)$ étant les distributions de charges, fonction des orbitales moléculaires; $R_{ij}^A(k)$ et $R_{i'j'}^B(k')$ désignent les points où sont localisés les monopôles, et sont déterminés par les moments des distributions de charges dans les zones respectives :

$$R_{ij}^A(k) = \int_{(k)} \frac{r_a \rho_{ij}^A(a) dv_a}{g_{ij}^A(k)}$$

$$R_{i'j'}^B(k') = \int_{(k')} \frac{r_b \rho_{i'j'}^B(b) dv_b}{g_{i'j'}^B(k')}$$

Nous utiliserons l'approximation de l'interaction dipôle induit-dipôle induit, et nous nous inspirerons des calculs de Haugh et Hirschfelder [68] pour la détermination de l'interaction des électrons σ des liaisons chimiques et des électrons π . En effet, nous assimilerons la molécule perturbatrice à un ensemble de charges électriques de polarisabilité moyenne sphérique α_B , comportant une ou plusieurs configurations

principales dans l'état excité le plus bas, ou encore une ou plusieurs « liaisons chimiques ». Nous considérerons que les deux molécules A et B sont situées à une distance R l'une de l'autre, grande devant les dimensions des zones k et k' (approximation des dipôles ponctuels). On admettra en outre que le moment de transition, pour la transition optique étudiée, est négligeable.

On aboutit alors à la relation suivante pour la différence des énergies de dispersion entre l'état de base et l'état excité, en tenant compte du fait que les moments de transition dans la molécule A de benzène n'ont pas de composante perpendiculaire au plan du cycle :

$$\Delta E = - \frac{\sum_{ij} \alpha_B \sum_k \{ [\sum g_{ij}^A(k) X_{ij}(k)]^2 + [\sum g_{ij}^A(k) Y_{ij}(k)]^2 \}}{2 \left(1 + \frac{(\epsilon_j^A - \epsilon_i^A)}{I_B} \right) R^6} \quad (21)$$

où :

I_B = énergie d'ionisation de la molécule B ;
 $\epsilon_i^A - \epsilon_j^A$ = énergie des transitions (i, j) dans la molécule A ;
 p = nombre de configurations dans la molécule B ;
 $X_{ij}(k)$ et $Y_{ij}(k)$ = composantes de $R_{ij}^A(k)$ sur des axes Ox et Oy définis dans la molécule de benzène.

Pour calculer les éléments de matrice des composantes du moment des différents monopôles, nous servirons du calcul de Haugh et Hirschfelder pour le benzène. Les orbitales moléculaires du modèle de l'électron libre pour le benzène sont données par [41] :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \underbrace{\Phi_{nc} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos n\theta \quad \Phi_{ns} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin n\theta}_{n = 1, 2, 3}$$

Leur énergie est donnée par :

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{2mC^2} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3.$$

θ est la coordonnée angulaire de l'électron π et C la circonférence du cycle que l'on peut prendre égale à $C = 6 \times 1,4 \text{ \AA}$; m est la masse de l'électron. On ne tient compte que des principales transitions qui interviennent entre les orbitales $1c$ ou $1s$ et les orbitales $2c$ ou $2s$. Haugh et Hirschfelder [68] obtiennent les expressions suivantes pour les distributions de charge de chaque transition :

$$\rho_a = \rho_{1s, 2c} = \frac{\sqrt{2} e}{\pi} \sin \theta \cos 2\theta ;$$

$$\rho_b = \rho_{1s, 2s} = \frac{\sqrt{2} e}{\pi} \sin \theta \sin 2\theta ;$$

$$\rho_c = \rho_{1c, 2c} = \frac{\sqrt{2} e}{\pi} \cos \theta \cos 2\theta ;$$

$$\rho_d = \rho_{1c, 2s} = \frac{\sqrt{2} e}{\pi} \cos \theta \sin 2\theta.$$

L'énergie de ces transitions est égale à :

$$\epsilon_2 - \epsilon_1 = \frac{3h^2}{2mC^2} = 6,48 \text{ eV}$$

On remarquera que :

$$\rho_c = \rho_a \times \left(\text{rotation de } \frac{\pi}{2} \right)$$

$$\rho_d = \rho_b \times \left(\text{rotation de } \frac{\pi}{2} \right)$$

Comme nous cherchons à déterminer un effet moyen, nous prendrons comme dimension de la zone

k , l'intervalle $\frac{\pi}{2}$ pour l'angle θ et il ne faudra comp-

ter que deux zones à cause de la symétrie des distributions de charge. Soit a le rayon du cercle parcouru

par l'électron π et égal à $\frac{C}{2\pi}$, on obtient alors com-

me valeur absolue des éléments de matrice des composantes du moment de chaque distribution de charge :

$$| \sum_k g_a(k) X_a(k) | = \frac{2\sqrt{2} e a}{15 \pi}$$

$$| \sum_k g_a(k) Y_a(k) | = \frac{2\sqrt{2} e a}{15 \pi}$$

$$| \sum_k g_b(k) X_b(k) | = \frac{8\sqrt{2} e a}{15 \pi}$$

$$| \sum_k g_b(k) Y_b(k) | = \frac{8\sqrt{2} e a}{15 \pi}$$

Les valeurs pour les deux autres distributions de charge ρ_c et ρ_d correspondent respectivement aux précédentes. En employant (21) et en admettant que, pour l'azote, on a $p = 4$ [69] ⁽¹⁾, et $p = 1$ pour les autres gaz employés, on obtient les formules suivantes pour les différences d'énergies de dispersion :

$$\Delta E = - \frac{0,49 \alpha_B e^2 a^2}{R^6 \left(1 + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{I_B} \right)} \quad \text{pour l'azote} \quad (22)$$

et

$$\Delta E = - \frac{0,12 \alpha_B e^2 a^2}{R^6 \left(1 + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{I_B} \right)} \quad \text{pour les autres gaz.} \quad (23)$$

De ces formules on peut tirer les valeurs des constantes b des forces de dispersion. Dans le tableau VIII, nous avons porté les valeurs calculées avec

(1) La molécule d'azote possède deux orbitales moléculaires inoccupées les plus basses ($\pi_k 2p$) et ($\sigma_k 2p$) qui ont pratiquement la même énergie ; il y a donc quatre configurations pour les états excités les plus bas.

(22) et (23), ainsi que les valeurs obtenues au moyen des élargissements. L'accord est excellent pour l'azote, l'argon et l'hydrogène ⁽¹⁾. Pour l'hélium, on trouverait $b_3 = 0,011 \times 10^{-32}$ et $b_2 = 0,001 \times 10^{-32}$, ce désaccord étant normal, puisque la théorie ne peut s'appliquer au cas d'un déplacement vers les grandes fréquences.

On notera que, pour l'azote, la valeur calculée avec (22) est exactement quatre fois plus forte que celle fournie par (19); l'accord pourrait être rétabli, si on tient compte dans (19) de l'existence, pour l'azote, de quatre séries principales de niveaux électroniques. En effet, on trouve en général que les effets de l'azote et de l'argon sur les raies spectrales des métaux alcalins sont du même ordre de grandeur [4, 3], alors que l'interaction benzène-azote est beaucoup plus importante que l'interaction benzène-argon, malgré des polarisabilités presque identiques ($\alpha(\text{A}) = 16,66 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$, $\alpha(\text{N}_2) = 17,6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$). On pourrait expliquer cette différence de comportement par les considérations suivantes :

— Dans le cas des atomes alcalins, les orbitales ont en première approximation la symétrie sphérique; il en est de même pour les molécules perturbatrices d'azote et d'argon. Par suite les interactions moyennes ne dépendent pas des différentes configurations électroniques, mais seulement d'une configuration moyenne, avec une polarisabilité moyenne des molécules perturbatrices. Comme l'azote et l'argon possèdent à peu près la même polarisabilité, il n'est pas étonnant que leurs effets soient semblables.

— Au contraire, les orbitales moléculaires du benzène ont une symétrie plane, et on peut considérer que les interactions avec les différentes configurations de symétrie à peu près sphérique pour la molécule perturbatrice sont, en première approximation, indépendantes les unes des autres; l'interaction moyenne est par suite la somme des différentes interactions. Les effets de l'azote doivent donc être beaucoup plus importants que ceux de l'argon.

La formule (21) n'est valable que dans le cas où la force de l'oscillateur pour la transition électronique étudiée tend vers zéro; elle n'est donc applicable que pour la transition 2 600 Å du benzène. Cette relation est équivalente à celle de Longuet-Higgins et Pople, puisque la polarisabilité du benzène est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du moment de transition, pour la transition :

$$n = \pm 1 \rightarrow 2 \text{ [71]}.$$

(1) Lévy et ses collaborateurs [70] appliquant également les résultats de Haugh et Hirschfelder trouvent des valeurs différentes pour la constante b ; ils ne la comparent pas d'ailleurs aux valeurs déduites des élargissements. Nous avons vérifié soigneusement nos calculs numériques et pensons qu'ils sont exacts.

III. — EFFETS DE DENSITÉ ET DE TEMPERATURE SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DU BENZÈNE ET DE QUELQUES DERIVES A L'ETAT LIQUIDE PUR

A. — Résultats antérieurs

Peu de travaux ont été faits sur les corps organiques en phase liquide pure, les coefficients d'absorption étant considérables. En phase solide, un certain nombre d'études ont été faites sur le spectre d'absorption dans l'ultra-violet proche du benzène pur à très basse température [34, 72]; d'autre part, Romand et Vodar [73] ont observé dans la région de l'ultra-violet lointain (2 000-1 500 Å) le spectre du benzène pur cristallisé à la température de l'azote liquide.

Par ailleurs, nous citerons les expériences de Gibson et Loeffler [74] sur les mélanges d'amines aromatiques et de composés nitrés. Ces auteurs ont fait une étude détaillée en fonction de la température et de la pression, de l'absorption dans le visible de ces mélanges, absorption due à un complexe, et ont discuté le mécanisme de leur changement de couleur. Ils ont trouvé par exemple que, pour un mélange de diméthylaniline et de nitrobenzène, il existe un important accroissement de l'absorption de la lumière du côté des grandes longueurs d'onde, lorsque la solution est comprimée jusqu'à 1 500 bars à température constante, ainsi qu'un déplacement bathochrome pour le maximum proportionnel à la pression. Ces derniers auteurs ont aussi étudié l'effet de température à volume constant et à pression constante. Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation qu'ils ont donnée pour expliquer leurs résultats.

Il nous a semblé intéressant d'étudier les effets de densité et de température sur le spectre d'absorption du benzène liquide pur, pour plusieurs raisons.

1°) Nous voulions confirmer l'interprétation de Sponer et ses collaborateurs [15] sur l'action des forces intermoléculaires qui doivent induire d'après ces auteurs un déplacement de chaque bande d'absorption.

2°) Shuler [75, 76] avait interprété le déplacement des bandes du benzène en solution dans l'isooctane sous pression, par la formation d'un complexe Bz-Bz due à la délocalisation de l'électron π . Nous donnerons plus loin des indications sur sa théorie, qui ressemble, par certains points, à celle de Mulliken [77] sur les complexes moléculaires par transfert de charge. Certains auteurs [29] pensent que la théorie de Shuler est erronée et n'est pas applicable au cas des solutions, mais Murakami [78] estime qu'elle est peut-être valable pour le liquide pur. Par ailleurs, d'après Mulliken [77], la formation d'un complexe Bz-Bz est très peu probable à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, mais, sous pression, les forces de transfert de charge augmentent très rapidement et l'existence d'un complexe

lâche Bz-Bz n'est pas à exclure pour de fortes pressions. Ce problème est difficile à résoudre, et nous pensons que notre étude pourrait éventuellement apporter quelques éclaircissements, bien qu'il soit délicat de donner une réponse définitive.

B. — Nos mesures [24, 79, 80]

Notre appareillage nous permet d'utiliser des épaisseurs d'absorbant de l'ordre du micron, nécessaires pour obtenir une densité optique convenable pour les liquides aromatiques purs; d'autre part, nous avons pu séparer l'effet de densité à température constante et l'effet de température à densité constante.

Nous avons étudié le benzène et quelques dérivés benzéniques monosubstitués et disubstitués, en phase liquide comprimée jusqu'à 1 500 kg/cm² et pour des températures allant de 20°C à 150°C.

Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet proche de ces substances en phase liquide, est déplacé vers le rouge de 23 Å en moyenne par rapport à celui de la vapeur; il se compose d'une série de bandes assez larges séparées entre elles par la fréquence correspondant à la vibration totalement symétrique. La structure de vibration qu'on observait dans la vapeur a disparu par suite de l'élargissement considérable de chaque composante de vibration sous l'effet des interactions moléculaires.

1°) Benzène

L'effet de la pression, sur les intensités des bandes ainsi que sur leur largeur, est négligeable jusqu'à 1 500 kg/cm². Sur la figure 31, nous avons porté les déplacements vers le rouge, observés en fonction de

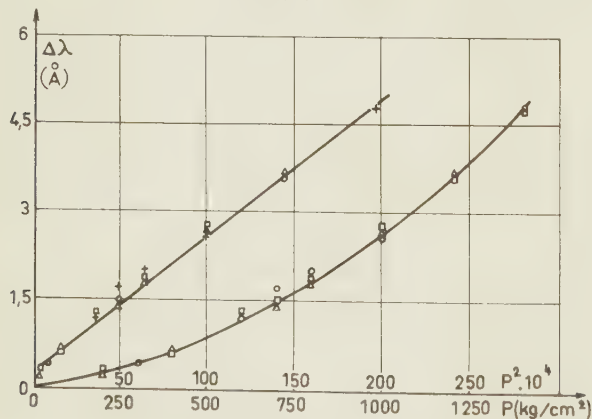


FIG. 31. — Déplacements des bandes du benzène liquide pur en fonction de la pression et du carré de la pression ($t = 50^\circ\text{C}$)

la pression et du carré de la pression. La température était de 50°C, afin d'éviter la solidification du benzène sous l'effet de la compression. On voit que les déplacements sont faibles, et sont linéaires en première approximation, en fonction du carré de la pression, dans la limite de nos erreurs d'expérience et pour le domaine de pression utilisé. On notera que la droite ne passe pas par l'origine, ce qui est probablement dû aux erreurs de mesure considéra-

bles pour les très faibles déplacements à basse pression. Les différents points expérimentaux correspondent chacun à une bande d'absorption différente; les déplacements sont donc pratiquement les mêmes pour toutes les bandes.

Nous avons fait varier la température de nos mesures jusqu'à 150°C, et nous avons trouvé qu'à toutes les températures, les courbes en fonction de la pression se superposaient, dans la limite de nos erreurs d'expérience. Il n'y a donc pas d'effet de température appréciable, à pression constante.

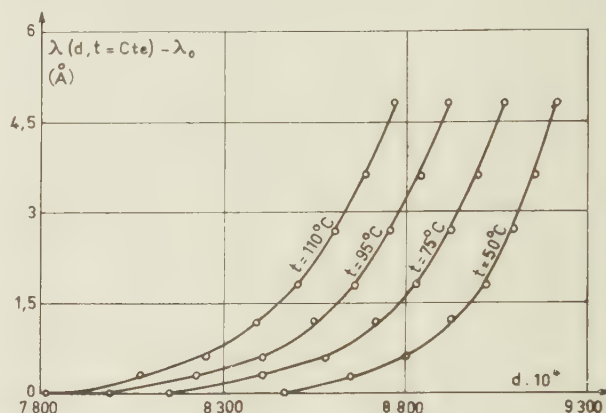


FIG. 32. — Déplacements des bandes du benzène liquide en fonction de la densité pour différentes températures.

Sur la figure 32, nous avons porté les déplacements obtenus en fonction de la densité du liquide comprimé, pour différentes températures. Les valeurs de la densité ont été calculées à partir des données de Bridgman [5] sur la compressibilité du benzène. Ce diagramme donne un effet de densité à température constante; on voit que les déplacements croissent très rapidement avec la densité.

On peut déduire des courbes de la figure 32 l'effet de température à densité constante. La figure 33 représente un réseau de courbes donnant le dépla-

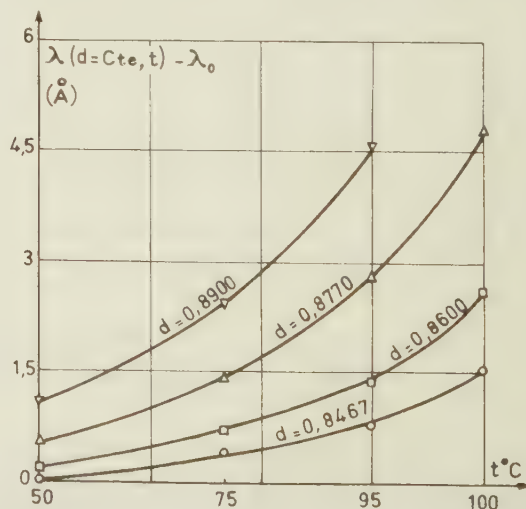


FIG. 33. — Déplacements des bandes du benzène liquide en fonction de la température, pour différentes densités.

cement des bandes en fonction de la température, pour différentes densités du liquide. Nous avons vérifié quelques points de ces courbes par des mesures directes. On voit que, lorsque la température augmente, les bandes d'absorption se déplacent vers les grandes longueurs d'onde. Gibson et Loeffler [74] ont aussi trouvé un effet semblable pour les mélanges d'amines et de composés nitrés aromatiques.

Il nous a semblé intéressant d'étudier aussi les modifications du spectre d'absorption du benzène pour des températures inférieures à 50° C, lors de la solidification sous l'effet de la pression. Pendant toute la durée de nos expériences, le solide est resté transparent; nous pouvions vérifier que le spectre étudié correspondait bien au solide, car il était plus intense que celui du liquide, et déplacé vers le violet de quelques angströms. Nous avons étudié le passage liquide-solide pour des températures comprises entre 5,4 et 46° C; afin de déterminer la température de solidification à une pression donnée, nous nous sommes servi des données de Tammann [81] concernant la variation de la température de fusion en fonction de la pression.

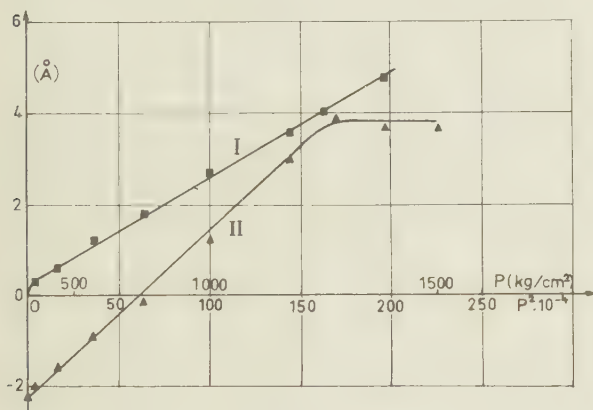


FIG. 34. — Comparaison entre les déplacements des bandes du benzène liquide et les déplacements du benzène solide.

I : $\Delta(\lambda_{\text{liq}}^p - \lambda_{\text{liq}}^0)$ II : $\Delta(\lambda_{\text{sol}}^p - \lambda_{\text{liq}}^0)$

La figure 34 montre la variation, en fonction du carré de la pression, des longueurs d'onde pour les bandes d'absorption du benzène liquide et du benzène solide, à la température et à la pression de solidification. On remarquera que les deux courbes, rectilignes sur une grande partie du graphique, présentent une différence de pente marquée. De plus, pour une certaine pression d'environ 1 275 kg/cm², les déplacements pour le liquide et pour le solide ont à peu près la même valeur. Pour les pressions plus fortes, le déplacement du solide paraît indépendant de la pression.

Il serait intéressant de pouvoir étendre les domaines de pression et de température, pour déterminer si le palier présenté par le solide se continue, ou s'il n'y aurait pas une amorce d'un retour des bandes d'absorption vers le violet.

Nous avons aussi étudié quelques dérivés benzéniques substitués à l'état liquide pur : toluène, chlorobenzène, bromobenzène, fluorobenzène, m-xylène et p-xylène.

2°) Dérivés monosubstitués

Nous avons trouvé que les bandes d'absorption se déplaçaient vers le rouge, comme pour le benzène; la loi de variation des déplacements est aussi quadratique en fonction de la pression, et l'effet de température à pression constante est négligeable. Les intensités des bandes ne varient pratiquement pas jusqu'à 1 500 kg/cm², mais on observe un léger élargissement des bandes quand la pression augmente à température constante, surtout dans le cas des dérivés halogénés.

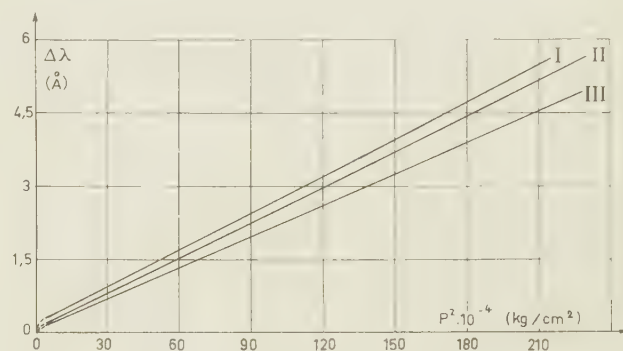


FIG. 35. — Déplacements des bandes du benzène et de ses dérivés halogénés en fonction du carré de la pression.

I : Benzène.
II : Toluène.
III : { Fluorobenzène,
Chlorobenzène,
Bromobenzène.

La figure 35 donne les courbes de déplacement, en fonction du carré de la pression, pour le benzène et les dérivés monosubstitués étudiés. On remarquera que les déplacements sont moins importants pour les dérivés que pour le benzène lui-même; cette différence est très nette pour les dérivés halogénés. L'effet de densité à température constante, et l'effet de température à densité constante, sont semblables à ceux que l'on observe pour le benzène.

3°) m-xylène et p-xylène

Les bandes d'absorption se déplacent vers le violet, quand la pression augmente, et les $|\Delta\lambda|$ sont beaucoup plus petits que pour le benzène. Les bandes présentent un faible élargissement vers le violet quand la pression croît. Les intensités des bandes sont à peu près indépendantes de la pression. Sur la figure 36, nous avons porté les valeurs des déplacements pour le m-xylène en fonction de la pression, pour différentes températures ne dépassant pas 150° C. On notera l'existence d'un effet de température négatif, à pression constante : quand la température augmente, les déplacements sont moins importants pour une pression donnée. L'allure des courbes est tout à fait différente de celle observée dans

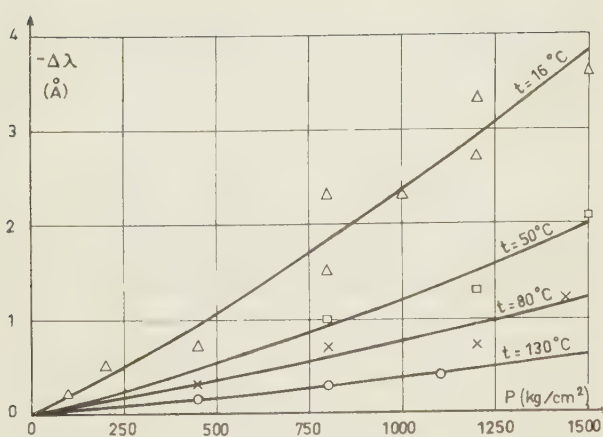


FIG. 36. — Déplacements des bandes du m-xylène liquide en fonction de la pression, pour différentes températures.

les cas précédents; à basse température, les déplacements croissent un peu plus rapidement que la pression, alors qu'à température élevée, la loi de variation est quasi-linéaire, eu égard à la petitesse des déplacements.

Pour le p-xylène on observe aussi un déplacement hypsochrome de toutes les bandes d'absorption, du même ordre de grandeur que pour le m-xylène. La figure 37 donne la variation du déplacement en fonction de la pression, à la température de 65°C, au-dessous de laquelle se produit la solidification du p-xylène sous l'effet de la compression, dans l'échelle de pression employée.

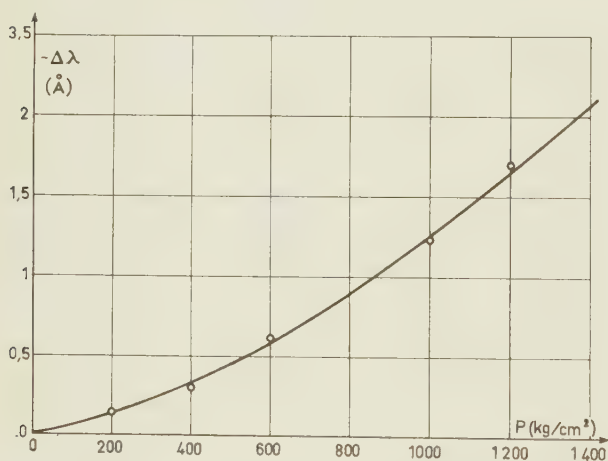


FIG. 37. — Déplacements des bandes du p-xylène liquide en fonction de la pression.

Nous n'avons pu étudier le passage liquide-solide pour le p-xylène, la solidification sous pression ne se faisant pas dans de bonnes conditions avec notre appareillage. En effet, les anneaux de la membrane métallique étaient déformés, ou parfois se fendaient, une fois le p-xylène solidifié et comprimé; par contre nous n'avons pas eu à déplorer des incidents de ce genre avec le benzène, même après plusieurs montées en pression. Cependant, l'équilibre de pression dans

le solide n'était peut-être pas parfait; c'est pourquoi il faut regarder la partie horizontale de la courbe du solide de la figure 34 comme donnée sous toute réserve. D'autres expériences sur le solide à haute pression, faites avec un appareillage mieux adapté seraient nécessaires.

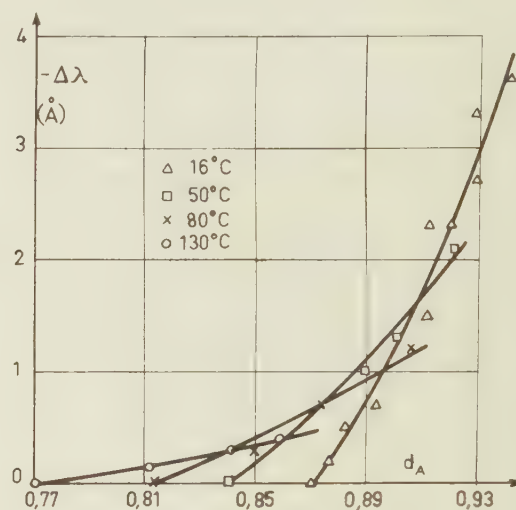


FIG. 38. — Déplacements des bandes du m-xylène liquide en fonction de la densité.

Sur la figure 38 on a représenté le déplacement des bandes du m-xylène en fonction de la densité du liquide pur, pour différentes températures. La densité a été calculée à partir de l'équation de Hudleston [82] :

$$\log_{10} \frac{L^2 P}{L_0 - L} = A^T + B(L_0 - L),$$

avec :

$$L = \left(\frac{V_P^T}{V_0^T} \right)^{1/3}, \quad L_0 = \left(\frac{V_0^T}{V_0^t} \right)^{1/3}, \quad A^T = \log_{10} \frac{3L_0}{\beta_0^T},$$

V_P^T = volume à la pression P et à la température $T^\circ\text{C}$ de mesure;

V_0^T = volume à la pression atmosphérique et à la température $T^\circ\text{C}$;

V_0^t = volume à la pression atmosphérique et à la température de référence $t^\circ\text{C}$;

β_0^T = coefficient de compressibilité isotherme à la pression atmosphérique et à la température $T^\circ\text{C}$.

L'allure des courbes de la figure 38 est très différente de celle observée pour le benzène (fig. 32). Les déplacements sont approximativement linéaires avec la densité dans le cas du m-xylène, surtout pour les fortes températures. De plus, les courbes semblent se croiser dans un certain domaine de densité. Nous n'avons pu tracer des courbes à densité constante, les déplacements étant très petits, eu égard aux erreurs d'expérience. Cependant, on peut dire que par rapport au cas du benzène, l'effet de température à densité constante, pour le m-xylène, est certainement beaucoup plus faible.

Précision des mesures

Les bandes d'absorption des liquides étant relativement larges, la précision de nos mesures s'en est ressentie; le maximum des bandes n'a pu être mesuré qu'avec une précision de $\pm 0,6 \text{ \AA}$.

C. — Interprétation et discussion des résultats

1. — VARIATION AVEC LA PRESSION

a) Modèle cellulaire de Gibson et Loeffler [74]

L'expérience montre que, pour le benzène et ses dérivés monosubstitués, les déplacements suivent une loi linéaire en fonction du carré de la pression, à température constante, tandis que Gibson et Loeffler ont trouvé une loi linéaire avec la pression pour les mélanges qu'ils ont étudiés. Leurs travaux portent, comme il a été dit, sur le spectre d'un complexe, c'est-à-dire sur l'apparition d'une bande d'absorption nouvelle dans le mélange, et concernant donc un phénomène fort différent de celui qui nous intéresse ici. Cependant nous allons rappeler l'interprétation qu'ils ont donnée de leurs résultats.

Gibson et Loeffler, considérant un modèle cellulaire pour le liquide, admettent que l'absorption de la lumière est proportionnelle à la probabilité de trouver deux molécules A et B à des distances très courtes l'une de l'autre. La fréquence d'oscillation de la molécule active est alors donnée par :

$$\nu = C^{\nu} \times T^{1/2} M^{1/2} V_f^{1/3};$$

avec :

T = température absolue;

M = masse moléculaire;

V_f = volume libre par mole.

Gibson et Loeffler ont trouvé empiriquement que $V_f^{1/3}$ diminue linéairement quand la pression augmente; il en est de même pour la fréquence d'oscillation, si l'on admet la relation précédente. Par suite, le temps moyen passé par chaque molécule très près d'une autre molécule, augmente avec la pression. L'interaction devient donc plus intense, et on a un déplacement linéaire des bandes avec la pression.

Cette interprétation peut s'adapter au liquide pur; mais l'effet de résonance doit intervenir. Il n'est pas impossible que cette différence dans la loi des forces soit l'origine de la différence de comportement du déplacement en fonction de la pression; mais il n'est pas du tout évident qu'un potentiel de résonance en $\frac{1}{R^3}$ puisse conduire à un déplacement variant très rapidement en fonction de la densité, comme celui que nous observons. On ne peut conclure actuellement, car il ne semble pas qu'un calcul complet ait été fait dans le cas d'un potentiel de résonance qui présente la difficulté supplémentaire de ne pas être additif.

b) Relation entre l'effet de pression sur le spectre d'absorption des dérivés monosubstitués et leur moment dipolaire permanent.

Les déplacements pour les dérivés monosubstitués sont plus faibles que ceux observés pour le benzène, fait assez surprenant, et, semble-t-il, en contradiction avec les théories existantes. En effet, l'existence d'un moment dipolaire permanent pour les dérivés devrait se traduire par un accroissement des déplacements, ce que l'on observe du moins dans le cas des mélanges.

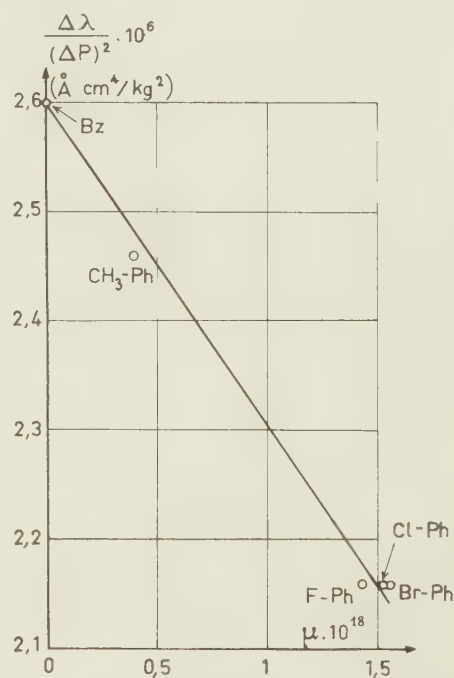


FIG. 39. — Variation des déplacements observés en fonction du moment dipolaire permanent des dérivés.

L'expérience permet de déduire une relation entre les déplacements en fonction de la pression, et le moment dipolaire des dérivés. Sur la figure 39 on a porté les pentes des droites de la figure 35 en fonction des valeurs du moment dipolaire [83]. On notera que la courbe est linéaire en première approximation; on peut en déduire la relation empirique suivante :

$$\frac{\Delta\lambda}{(\Delta P)^2} = a - b\mu, \quad (24)$$

avec :

a et b = constantes positives;

μ = moment dipolaire permanent.

2. — VARIATION AVEC LA DENSITÉ

a) Essai d'estimation de l'énergie d'interaction

Pour le benzène et ses dérivés monosubstitués, la loi de variation des déplacements avec la densité est tout à fait différente, quand ces substances sont à l'état pur ou en solution. Robertson et ses collabo-

rateurs [84] ont trouvé une loi linéaire pour le benzène en solution dans le n-pentane, alors que nous pouvons déduire de nos résultats (fig. 32) une loi de variation exponentielle pour le liquide pur. La relation empirique est de la forme :

$$\Delta\lambda = K e^{m\left(\frac{d_P^T}{d_0^T} - 1\right)} \quad (25)$$

K et m sont des constantes; la première est indépendante de la température, tandis que la seconde semble varier légèrement avec la température.

d_P^T et d_0^T sont respectivement les densités du liquide à la pression P et à la pression atmosphérique, pour la température $T^\circ\text{C}$.

Nous avons pu déterminer les constantes K et m pour le benzène, à la température de 50°C ; on a :

$$K = 0,126 \text{ \AA}; \quad m = 40,9.$$

Si l'on admet que la constante K représente le déplacement produit par l'interaction entre deux molécules de benzène, dans l'état liquide et à la pression atmosphérique, on peut calculer le déplacement du spectre d'absorption du benzène, quand on passe de la vapeur au liquide, en tenant compte du rapport des densités pour les deux états. On a ainsi :

$$\frac{d_l}{d_v} = \frac{0,8156}{0,00246} = 331,5 \text{ à } 80,3^\circ\text{C et } 1 \text{ atm.}$$

Les énergies considérées se rapportant à une paire, pour le calcul de la perturbation de chaque molécule, il faudra prendre seulement la moitié du nombre trouvé. Le déplacement total calculé est alors :

$$\lambda_l - \lambda_v = \frac{0,126 \times 331,5}{2} = 20,9 \text{ \AA}$$

Cette valeur est en bon accord avec l'expérience (23 \AA en moyenne).

D'autre part, Haugh et Hirschfelder [68] ont calculé l'énergie d'interaction pour les électrons π entre deux molécules de benzène parallèles et opposées; ils trouvent les valeurs suivantes :

Distance entre molécules (en \AA)	$-E_{\pi\pi}$ (en ergs)
5	$104,8 \times 10^{-16}$
10	$2,128 \times 10^{-16}$

La valeur de K exprimée en ergs est de $3,77 \times 10^{-16}$ l'ordre de grandeur est tout à fait comparable. On peut en conclure que le déplacement vers le rouge du spectre d'absorption, de la vapeur au liquide, est bien due aux interactions des électrons π , comme on pouvait s'y attendre.

b) Théorie du « complexe » de Shuler.

Shuler [75, 76] a développé une théorie pour les complexes moléculaires à électrons π , à partir du modèle de l'électron libre. Il considère un modèle à une dimension, et admet que l'électron π peut se mouvoir dans une cage dont la hauteur des parois représente un certain mur de potentiel, V_A pour une

molécule A et V_B pour une molécule B différente de A. Quand les deux molécules se trouvent à une distance assez courte l'une de l'autre, l'interaction se traduit par l'existence d'une barrière de potentiel $V_C < V_A$ et V_B (fig. 40), de largeur d . La pénétration de cette barrière par les électrons π produit un doublement des niveaux d'énergie (fig. 40); il en résulte un potentiel à deux minima. Les deux molécules A et B forment alors un complexe à électrons π , dont la stabilité est reliée à la plus ou moins grande délocalisation de l'électron π .

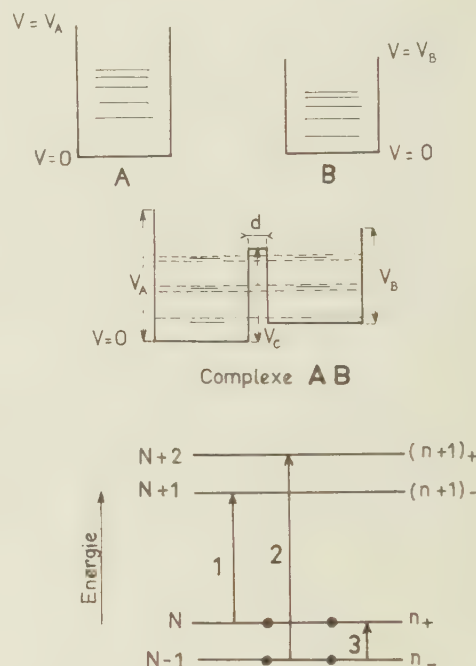


Fig. 40. — Formation d'un « complexe » AB d'après la théorie de Shuler.

L'une des deux molécules est un donneur d'électrons, tandis que l'autre est un accepteur d'électrons. Le potentiel V_C est, par suite, proportionnel à la différence entre l'énergie d'ionisation du donneur, et l'affinité électronique de l'accepteur.

Shuler fait ensuite l'approximation suivante pour les différents niveaux d'énergie :

$$E_A^n = E_B^n.$$

Les niveaux d'énergie du complexe sont alors :

$$E_C^{n+} = E_A^n + \epsilon_n$$

et

$$E_C^{n-} = E_A^n - \epsilon_n,$$

où $2\epsilon_n$ est l'énergie de délocalisation pour le niveau n .

On peut calculer la longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption due à la transition $E_C^{n+} \rightarrow E_C^{(n+1)-}$; on trouve :

$$\lambda_C = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{[E_A^{n+1} - E_A^n] - [\epsilon_{n+1} + \epsilon_n]}$$

Quand on rapproche les deux molécules (effet de pression), V_C diminue, ainsi que la largeur de la barrière d ; l'énergie de délocalisation augmente, et on obtient un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption du complexe.

Murakami [78] a critiqué cette théorie, et a montré qu'elle n'était pas valable pour deux molécules différentes, parce que la relation $E_A^n = E_B^n$ n'est pas possible; par contre, elle est applicable au complexe A-A. Dans ce dernier cas, Shuler montre que $V_C = V_A$ et ainsi la probabilité d'avoir un complexe devient très faible.

Indiquons cependant que Shuler [76] a appliqué sa théorie au cas du complexe Bz-Bz; ce dernier auteur a déterminé l'énergie de délocalisation, à partir du déplacement vers le rouge des bandes d'absorption du benzène en solution dans l'isooctane comprimée jusqu'à 1 000 kg/cm². Il a appliqué la relation suivante donnant l'énergie 2ε de délocalisation pour les interactions Bz-Bz :

$$2\varepsilon = 2,86 \times 10^8 \frac{\Delta\lambda}{(\lambda_A)^2},$$

ε étant exprimé en cal/mole, $\Delta\lambda$ et λ_A en Å.

Cependant ce calcul nous semble incorrect, car en solution diluée les interactions Bz-Bz sont négligeables.

D'autre part d'après Mulliken [77], dans le complexe Bz-Bz l'énergie d'interaction est nettement plus faible que kT ; il ne peut donc être question de formation d'un complexe stable, qui devrait se traduire d'ailleurs par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption, qu'on n'observe pas. D'autres expériences à des pressions très élevées pourraient peut-être permettre d'élucider définitivement le problème du complexe Bz-Bz.

c) Effet de température à densité constante.

L'effet de température à densité constante peut s'expliquer à partir de considérations cinétiques. Si l'on admet la validité du modèle cellulaire des liquides, une molécule est alors supposée se mouvoir dans une cage sphérique à l'intérieur de laquelle elle est soumise à un certain potentiel, dont la forme ne dépend que de la densité du liquide (fig. 41-I) [85]. Quand la température augmente à pression constante deux effets opposés entrent en jeu :

1°) les distances entre molécules ont tendance à croître à cause de l'augmentation du volume libre liée à celle de la compressibilité [74], d'où une diminution de l'interaction;

2°) la vitesse d'agitation thermique croissant très vite, la molécule active a tendance à passer un temps moyen plus long près des bords de la cage.

Ces deux phénomènes ayant des effets opposés, il est difficile de prédire le comportement des liquides en fonction de la température, à pression constante.

À densité constante, par contre, la distance entre les molécules reste en moyenne constante, et, c'est le mécanisme évoqué en 2°) qui joue un rôle essentiel.

Il en résulte, à densité constante, une augmentation d'interaction et un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption en fonction de la température.

Il est extrêmement difficile de déterminer quantitativement les déplacements causés par l'effet de température à densité constante, car nous ne connaissons pas exactement la forme du potentiel de la cage et la distribution des molécules en fonction de la densité et de la température.

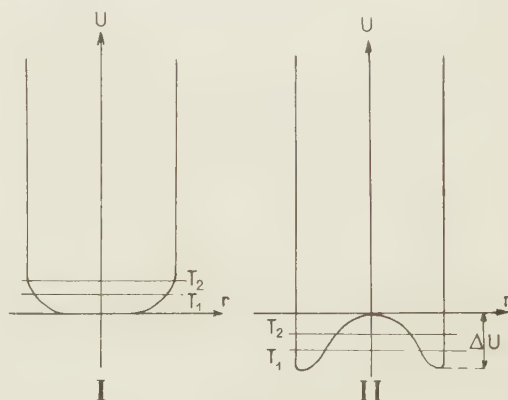


FIG. 41. — Formes de potentiel dans la cage d'un liquide.

On peut voir que la conclusion qui vient d'être formulée, n'est valable que si le potentiel de la cage présente un fond à peu près plat, ce qui a lieu pour la plupart des liquides. Mais dans le cas du m-xylène, on a vu que les courbes de déplacements en fonction de la densité étaient tout à fait différentes de celles trouvées pour le benzène. D'après une suggestion de Galatry ⁽¹⁾, un cas intéressant à considérer est celui d'une forme particulière du potentiel de la cage, telle que celle donnée par la figure 41-II. Si la valeur ΔU du maximum au centre de la cage est plus grande que l'énergie d'agitation thermique, l'accroissement de température de T_1 à T_2 aura tendance à augmenter la distance moyenne intermoléculaire, et les déplacements deviendront moins importants.

Il est difficile de dire si, pour le m-xylène, on a un tel maximum ΔU . En principe, les courbes d'énergie potentielle du type de la figure 41-II se rencontrent dans les fluides relativement peu denses, où les attractions prédominent. À ce point de vue, une étude expérimentale des vapeurs organiques au-dessus du point critique pourrait être intéressante.

On peut essayer de calculer d'une manière très approximative une valeur du maximum au centre de la cage, pour le m-xylène (si ce maximum existe), en admettant que cette valeur est égale à l'énergie d'interaction entre les substituants CH_3 . Nous prendrons pour polarisabilité de ces groupements, une valeur moyenne $\alpha = 19,5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$, et, pour leur énergie d'ionisation, la valeur $I_0 = 11,6 \text{ eV}$. De plus, on peut estimer que la distance moyenne entre deux

(1) Communication personnelle.

substituants a la valeur de 4 Å. L'énergie d'interaction dans l'état de base entre deux CH_3 peut s'écrire [86] :

$$\bar{\varphi} = -\frac{c}{R^6} - \frac{c'}{R^8},$$

avec $c = \frac{3}{4} I_0 \alpha^2, \quad c' = \frac{15 I_0^2 \alpha^3}{4 e^2}.$

Le résultat doit être multiplié par 4 pour obtenir l'énergie totale d'interaction; on a alors :

$$\bar{\varphi}_{\text{tot}} = 772 \times 10^{-16} \text{ ergs.}$$

Cette valeur est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique; l'hypothèse d'un maximum au centre de la cage est donc plausible.

3. — EFFET DU CHANGEMENT D'ÉTAT

L'interprétation des résultats obtenus lors du changement d'état sous pression, du liquide au solide, est difficile à faire par suite de notre ignorance du mécanisme d'action des forces d'origine cristalline. On ne peut donner que quelques appréciations qualitatives, dont les suivantes :

Les études sur les cristaux organiques purs ont montré que le déplacement des bandes, par abaissement de température, avait toujours lieu vers le violet. Ainsi, pour le benzène solide, on trouve un déplacement de 3 Å, en passant de 5,4° C à -259° C [34]; Pesteil [87] a observé que les bandes du stilbène se déplaçaient de 400 cm^{-1} vers le violet entre les températures de 72° C et 133° K, alors que les bandes de l'anthracène, en solution solide dans le stilbène, se déplaçaient vers le rouge de 100 cm^{-1} pour la même variation de température. Cet auteur a observé aussi que le changement d'état physique d'un solvant conduit à un déplacement hypsochrome pour les bandes d'absorption du soluté, quand on passe de l'état solide à l'état liquide. On remarquera que, pour une substance pure, on obtient un effet bathochrome pour le même changement d'état. Il ressort de ces observations, que les déplacements produits par l'action du changement d'état, dans un corps pur, gardent le même sens quelle que soit la température.

S'il en était toujours ainsi à toutes les pressions, les courbes du liquide et du solide ne devraient pas se croiser, comme on l'observe sur la figure 34; en effet, dans l'hypothèse où elles se couperaient, on aurait un déplacement hypsochrome au passage solide-liquide, à partir d'une certaine pression, contrairement à l'expérience qui indique un effet bathochrome.

CONCLUSION

L'étude de la perturbation des spectres d'absorption dans l'ultraviolet proche, du benzène et de cer-

tains de ses dérivés, a permis d'obtenir quelques précisions sur les interactions moléculaires pour ces substances.

1°) En présence de gaz étrangers comprimés, les bandes d'absorption des vapeurs présentent un élargissement assez faible, même pour des densités relatives élevées, ainsi que des déplacements vers le rouge ou le violet. Les déplacements dans le cas des dérivés sont fonction de l'électronégativité du substituant. La règle de Sklar pour les intensités des bandes des dérivés polysubstitués semble pouvoir s'appliquer à la détermination de leurs déplacements, tant que le degré de migration n'est pas trop grand.

Pour les élargissements, la théorie des chocs paraît rendre compte des résultats expérimentaux dans un domaine étendu de densité, par suite de la faiblesse des interactions moléculaires. La théorie statistique avec forces répulsives donne un accord satisfaisant pour les déplacements, quand les interactions sont relativement fortes.

Nous avons montré que le calcul des constantes de force, pour les forces de dispersion, pouvait se faire en prenant en considération toutes les transitions du benzène de plus basse énergie, qui déterminent la polarisabilité électronique de la molécule. Nous avons montré aussi que ces constantes de force étaient fonction de la polarisabilité des molécules perturbatrices, ainsi que de leur structure électronique.

2°) En phase liquide pure et sous pression, les substances étudiées présentent des spectres d'absorption déplacés vers le rouge ou vers le violet. On a pu séparer l'effet de densité à température constante, et l'effet de température à densité constante. Ces deux effets peuvent s'interpréter qualitativement au moyen du modèle cellulaire pour les liquides.

Le problème du complexe Bz-Bz, tel qu'il est défini par la théorie de Shuler, n'a pas reçu de réponse définitive; d'autres travaux expérimentaux sont nécessaires.

Ces résultats montrent comment l'expérimentation sous pression, qui permet de faire varier la densité d'un milieu donné, fournit des renseignements plus détaillés que les études des spectres dans divers solvants de composition différente à pression normale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SAUREL J. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, 9, 21.
- [2] BERGEON R. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, 9, III.
- [3] ROBIN St. — Thèse, Paris 1951.
- [4] MARGENAU H. et WATSON W.W. — *Rev. Mod. Phys.*, 1936, 8, 22.
- [5] BRIDGMAN P.W. — *The Physics of High Pressure*, 1931.
- [6] LAZARRE F., SAUREL J. et VODAR B. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1954, 5, 320.
- [7] VAILLANT P. — *C. R. Ac. Sci.*, 1927, 184, 939.
- [8] SPONER H. — *Chem. Rev.*, 1947, 41, 281.
- [9] LERSEN A.L. et REID C.E. — *J. Chem. Phys.*, 1951, 20, 233.

- [10] SHEPPARD S. E. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 303.
- [11] SAMBURY S., HALPERIN A. et HENIG H. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2041.
- [12] WITTE R. — *Zeist. f. wiss. Phot.*, 1915, **14**, 347.
- [13] HENRI V. — *J. Phys. Rad.*, 1922, **3**, 181.
- [14] KISTIAKOWSKY G. B. et SOLOMON A. K. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 609.
- [15] SPONER H., NORDHEIM G., SKLAR A. L. et TELLER E. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 207.
- [16] SKLAR A. L. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 669.
- [17] OKSENGORN B. — *C. R. Ac. Sci.*, 1955, **240**, 2300.
- [18] OKSENGORN B. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 606.
- [19] OKSENGORN B. — *C. R. Ac. Sci.*, 1957, **244**, 574.
- [20] OKSENGORN B. — Colloque C.N.R.S. sur les Propriétés Optiques et Acoustiques des Fluides comprimés et les Actions intermoléculaires, Bellevue, juillet 1957, à paraître.
- [21] ROBIN J. — *C. R. Ac. Sci.*, 1951, **233**, 1019.
- [22] ROBIN J. — *Far. Soc. Disc.*, 1956, **22**, 30.
- [23] MICHELS A., WIJCKER H. et WIJCKER H. K. — *Physica*, 1949, **15**, 627.
- [24] MICHELS-VERAART L. A. M. — Thèse, Amsterdam, 1937.
- [25] MICHELS A. et GELDERMANS M. — *Physica*, 1942, **9**, 797.
- [26] GOUDEKET. — Thèse, Amsterdam, 1941.
- [27] WIEBE, GADDY et HENSE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1721.
- [28] HULL G. F. Jr. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1148.
- [29] ROBERTSON W. W., BABE S. E. Jr et WEIGANG O. E. Jr. — Colloque C.N.R.S. sur les Propriétés Optiques et Acoustiques des Fluides comprimés et les Actions intermoléculaires, Bellevue, juillet 1957, à paraître.
- [30] LÉVY N., MIKIEWICK E. et MUNTHE-KAAS T. — Colloque C.N.R.S. sur les Propriétés Optiques et Acoustiques des Fluides comprimés et les Actions intermoléculaires, Bellevue, juillet 1957, à paraître.
- [31] BERGEON R., ROBIN St. et VODAR B. — *C. R. Ac. Sci.*, 1952, **235**, 360.
- [32] VODAR B. — Conf. de Spec. Mol., Londres, 1958, Pergamin Press éd., à paraître.
- [33] BROWN et COULSON. — Colloque C.N.R.S., 1957 (organisé par le Prof. DAUDEL).
- [34] KRONENBERGER A. — *Z. f. Phys.*, 1930, **63**, 494.
- [35] LORENTZ H. A. — *Proc. Amst. Acad.*, 1906, **8**, 591.
- [36] WEISSKOPF V. — *Z. f. Phys.*, 1932, **75**, 287.
- [37] MARGNEAU H. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 387; 1935, **48**, 755.
- [38] LONGUET-HIGGINS H. C. et POPLE J. A. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 192.
- [39] LONDON F. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **46**, 305.
- [40] MATSEN F. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5243.
- [41] MATSEN F. A. — *Chem. Application of Spectrosc.*, New York, 1956, p. 673.
- [42] WHELAND F. W. et PAULING L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2086.
- [43] SKLAR A. L. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 934.
- [44] HERZFELD K. F. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 233.
- [45] NAGAKURA S. et BABA H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5693.
- [46] SKLAR A. L. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 135.
- [47] SKLAR A. L. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 232.
- [48] KUNDT A. — *Ann. Phys. u. Chem. (Jubl. band)*, 1874, 615; 1878, **4**, 34.
- [49] KIRKWOOD J. L. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
- [50] BAUER E. et MAGAT M. — *J. Phys. Rad.*, 1938, **9**, 319.
- [51] BAYLISS N. S. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 292.
- [52] MULLIKEN R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 353.
- [53] SPONER et LOWE. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1949, **39**, 840.
- [54] MULLIKEN et RIEKE. — Reports on Progress in Physics, Vol. VIII, 1941, p. 231.
- [55] ROBERTSON W. W., WEIGANG O. E. Jr et MATSEN F. A. — *J. Molecular Spect.*, 1957, **1**, 1.
- [56] Mc RAE E. G. — *J. Phys. Chem. U.S.A.*, 1957, **61**, 562.
- [57] OOSHIMA Y. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 594.
- [58] CH'EN S. Y. et TAKEO M. — *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 20.
- [59] LENZ W. — *Z. f. Phys.*, 1924, **25**, 299.
- [60] KALLMANN H. et LONDON F. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1929, **B 2**, 207.
- [61] LINDHOLM E. — *Arkiv. Mat. Astron. Fys.*, 1945, **32 A**, 17; 1942, **28 B**, 1.
- [62] FOLEY. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616.
- [63] BERGEON R. — *C. R. Ac. Sci.*, 1954, **238**, 2507.
- [64] BERGEON R. et VODAR B. — *C. R. Ac. Sci.*, 1955, **240**, 172.
- [65] LANDOLT-BÖRNSTEIN. — Zahlenwerte und Function, 1951, Springer, éd.
- [66] FRÖHLICH. — Theory of Dielectrics, Oxford, p. 111.
- [67] FIELD F. H. et FRANKLIN J. L. — Electron Impact Phenomena, New York, 1957.
- [68] HAUGH E. F. et HIRSCHFELDER J. O. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1778.
- [69] HERZBERG. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 362.
- [70] LÉVY N., MIKIEWICZ E. et MUNTHE-KAAS T. — Rapports reçus en communication personnelle.
- [71] KOVNER M. A. — *Opt. i. Spektr. U.R.S.S.*, 1957, **2**, 304.
- [72] BROUDE V. L., MEDVEDEV V. S. et PRIKHOT'KO A. F. — *Opt. i. Spektr. U.R.S.S.*, 1957, **2**, 317.
- [73] ROMAND J. et VODAR B. — *C. R. Ac. Sci.*, 1951, **233**, 930.
- [74] GIBSON R. E. et LOEFFLER O. H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1324.
- [75] SHULER K. E. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1865.
- [76] SHULER K. E. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 765.
- [77] MULLIKEN R. S. — *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 811.
- [78] MURAKAMI H. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1953, **26**, 446.
- [79] OKSENGORN B. — *C. R. Ac. Sci.*, 1956, **242**, 2324.
- [80] OKSENGORN B. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 893.
- [81] TAMMANN. — Aggregatzustände, Leipzig Voss., 1922.
- [82] HUDLESTON L. J. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 97.
- [83] STUART H. A. — Die Struktur des freien Moleküls, 1952, p. 299.
- [84] ROBERTSON W. W., BABE Jr S. E. et MATSEN F. A. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 367.
- [85] HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD. — Molecular Theory of Liquids, New York, 1954, p. 294.
- [86] HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD. — Molecular Theory of Liquids, New York, 1954, p. 964-965.
- [87] PESTIL P. — Thèse, Paris 1951.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**LA POLARISATION
DE LA FLUORESCENCE**

Vu et approuvé :

Paris, le 12 juin 1958

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
J. PERES

Vu et permis d'imprimer

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
JEAN SARRAILH

